

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**Université Kasdi Merbah Ouargla**



*Faculté des hydrocarbures et des énergies renouvelables et science de la terre et de  
l'univers  
Département de production des hydrocarbures*

## **MEMOIRE**

**Pour obtenir le Diplôme de Master**

**Option: Production des hydrocarbures**

-THEME-

# **Influence de l'inhibiteur anti dépôts (AD32) Sur la croissance de dépôts de sulfates de baryum**

Présenté Par :

Ben derradji Rima, Boudaouche Khadidja

Soutenu le 16/06/2019

**Les jurys :**

**Président :** MERABETI HOCINE                      MCB. Université d'Ouargla

**Examineur :** ARBAOUI. A                              MAA. Université d'Ouargla

**Examineur :** ATLILI. MED                              ENG. Sonatrach DP IRARA

**Reportrice :** BOUFADES DJAMILA                      MAA. Université d'Ouargla

*Année Universitaire : 2018/2019*

---

## Résumé

Les dépôts à base de sulfate de baryum posent beaucoup de problèmes au niveau des puits pétroliers et des installations de production et de traitement des hydrocarbures. Ce type de dépôts survient, lorsque l'eau injectée pour la récupération d'hydrocarbures est incompatible avec l'eau de gisement.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'inhibition des dépôts des sulfates de baryum par l'anti dépôts AD32 et déterminer l'efficacité de ce dernier.

Dans un premier temps, nous avons étudié le cas de puits OL6 en utilisant le logiciel PROSPER et aussi des analyses d'identification des dépôts de BaSO<sub>4</sub> ont été réalisées au niveau de laboratoire de SONATRACH DP (IRARA).

En suite, pour l'optimisation à la température ambiante et celle de réservoir, nous avons étudié l'influence des paramètres comme le pH et la concentration d'AD32 sur le taux d'inhibition des dépôts, en utilisant le logiciel MODDE 6.0.

En fin, dans une dernière partie, nous avons proposé un nouvel adsorbant (les nanosphères de carbone) pour traiter l'eau d'injection afin de résoudre le problème de formation des dépôts BaSO<sub>4</sub>.

**Les mots clés :** Dépôts, Sulfate de baryum, AD 32, optimisation, inhibition, traitement, adsorbant.

## ملخص

تشكل رواسب كبريتات الباريوم العديد من المشكلات بالنسبة لأبار النفط ومنتجآت إنتاج ومعالجة الهيدروكربون. يحدث هذا النوع من الرواسب عندما يكون الماء الذي يتم حقنه لاستخلاص الهيدروكربونات غير متجانس مع مياه الخزان.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تثبيط ترسب كبريتات الباريوم عن طريق مكافحة الترسيب بال AD32 وتحديد فعالية هذا الأخير. في البداية، درسنا حالة البئر OL6 باستخدام برنامج PROSPER وأيضًا تم إجراء تحليلات لتحديد رواسب كبريتات الباريوم على مستوى المختبر الخاص بقسم الإنتاج لشركة الإنتاج الوطنية (IRARA). ثم من أجل دراسة تحسينية، درسنا تأثير العوامل مثل درجة الحموضة وتركيز ال AD32 على معدل تثبيط الرواسب، في درجة حرارة الجو و درجة حرارة الخزان، باستخدام برنامج MODDE 6.0. أخيرًا، في الجزء الأخير، اقترحنا مادة جديدة (نانو فوسفات الكربون) لمعالجة ماء الحقن من أجل حل مشكلة تكون رواسب كبريتات الباريوم. **الكلمات المفتاحية:** الرواسب، كبريتات الباريوم، AD 32، التحسين، التثبيط، المعالجة.

## Abstract

Barium sulphate deposits pose many problems for oil wells and hydrocarbon production and processing facilities. This type of deposit occurs, when the water injected for the recovery of hydrocarbons is incompatible with the reservoir water.

The main objective of this work is to study the inhibition of barium sulphate deposition by AD32 anti-deposition and determine the effectiveness of the latter.

Initially, we studied the case of OL6 well using the PROSPER software and also identification analyzes of BaSO<sub>4</sub> deposits that were carried out at laboratory level of SONATRACH DP (IRARA).

Then for the optimization, in an ambient and reservoir temperature, we studied the influence of parameters such as pH and concentration of AD32 on the rate of inhibition of deposits, using the MODDE 6.0 software.

Finally, in the last part, we proposed a new adsorbent (carbon nanospheres) to treat the injected water in order to solve the BaSO<sub>4</sub> deposit formation problem.

**Key words:** Deposits, Barium sulphate, AD 32, optimization, inhibition, treatment, adsorbent.



# Remerciements :

*Longe à dieu et tout puissant qui nous a donné la santé et le courage pour accomplir ce travail ;*

*En achevant ce modeste travail, nous remercions*

*Vivement notre promoteur chargé du suivi notre travail :*

*Mme :BOUFADES DJAMILA*

*Pour ses encouragements, ses conseils et sa disponibilité le long de l'élaboration de ce travail.*

*Nous tenons à remercier les responsables et les travailleurs de sonatrach DP IRARA et spécialement*

*M.Achi djamel Pour son accueil dans son services durant le stage pratique et pour la disposition qu'il a prise pour nous faciliter le travail aussi son aide précieux et ses conseille.*

*Nous remercions également Nos familles, Nos amis et toutes les personnes qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

*Rima  Khadidja*



# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à A ceux qui m'ont encouragé et*

*soutenu pendant les moments les plus*

*Difficiles et durant toute ma vie.*

*Ma très chère mère et à mon très cher père ;*

*Mes sœurs : Besma et Nabila Batoul ;*

*Mon fiancé : Aissa ;*

*Mon âme sœur : Rym Sara ;*

*Toutes mes amies et surtout : Rima et Samah.*

*Khadija*



# DEDICACES

*J'ai toujours pensé faire où offrir quelque chose à mes parents en signe de reconnaissance pour tout ce qu'ils ont consenti comme efforts, rien que pour me voir réussir, et voilà, l'occasion est venue.*

*A ceux qui m'ont donné la vie, symbole de beauté, et de fierté, de sagesse et de patience.*

*A ceux qui sont la source de mon inspiration et de mon courage, à qui je dois de l'amour et de la reconnaissance.*

*Je dédie ce modeste travail.*

☉ *A mes chers parents.*

☉ *A mes chers frères et sœurs, (Abdenour ; Mehdi, et ma petite sœur Amira)*

☉ *A toute la famille Benderradji*

☉ *A Samir*

☉ *A tous mes Amis(e) de l'université avec les quels j'ai partagé mes bons souvenirs ; qui m'ont vraiment aider dans tout mon parcours. (Khadidja ; samia ; Bouchra, houda; selma, sabrina , Housseem)*

RIMA



---

## ABRIVIATIONS

<b>AD32</b>	Anti dépôts
<b>MRN</b>	Matières radioactifs naturelles
<b>DTPA</b>	Diethylene Triamine Pentaacetic acid
<b>EDTA</b>	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid
<b>HMD</b>	Hassi Messaoud
<b>IPR</b>	Inflow Performance Relationship
<b>Q</b>	Débit de l'huile
<b>NF</b>	Nanofiltration
<b>OI</b>	Osmose inverse
<b>ppm</b>	partie par million
<b>MODDE</b>	Modeling and Design
<b>MPE</b>	Méthode des plans d'expérience
<b>RSM</b>	Méthodologie de la surface de réponse
<b>CCF</b>	Centrale composite face
<b>CCC</b>	Centrale composite centré
<b>CNS</b>	Carbon nanosphere
<b>NSC</b>	Nanosphère de carbone
<b>μXRF</b>	Micro fluorescence de rayon X
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage

---

## NOMENCLATURE

<b>C</b>	Concentration	<b>ppm</b>
<b>IP</b>	L'indice de productivité	<b>sm<sup>3</sup>/jr/bar</b>
<b>GOR</b>	Gas Oil Ratio	<b>sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup></b>
<b>P</b>	Pression	<b>psi ou Kg/cm<sup>2</sup></b>
<b>Q</b>	Débit	<b>bb<sup>l</sup>/jour ou m<sup>3</sup>/h</b>
<b>S</b>	Solubilité	<b>g/l au mol/l</b>
<b>T</b>	Température	<b>°C</b>
<b>V</b>	Volume	<b>L</b>
<b>WC</b>	Water Cut	<b>%</b>
<b>R</b>	Taux d'inhibition	<b>%</b>
<b>EF</b>	Efficacité d'inhibition	<b>%</b>

---

## Liste des figures

Figure I.1: Situation géographique du HMD .....	3
Figure I.2: Situation géologique du HMD .....	4
Figure I.3: Zones du champ HMD .....	5
Figure II.1: Diagrammes de sursaturation et précipitation de dépôts de sulfates de baryum.....	9
Figure II.2: Dépôt d'asphaltène.....	10
Figure II.3 : Dépôt de paraffines.....	11
Figure II.4 : Dépôt de Chlorure de sodium.....	11
Figure II.5 : Dépôt de carbonate de calcium.....	12
Figure II.6 : Dépôt de sulfate de calcium.....	13
Figure II.7 : Dépôt de sulfate de strontium.....	14
Figure II.8 : Dépôt de sulfate de baryum.....	14
Figure III.1: La structure cristalline de sulfate de baryum.....	19
Figure III.2: les emplacements possibles de déposition de sulfate de baryum.....	20
Figure III.3: (a) dispersion des nucléus et (b) stabilisation des dépôts en croissance.....	26
Figure III.4: Outils de milling .....	27
Figure III.5: Outil de jetting .....	27
Figure IV.1: le pourcentage des dépôts minéraux du puits OL6.....	32
Figure IV.2: L'historique du puits OL6.....	32
Figure IV.3: La courbe IPR du puits OL6 après l'analyse et l'optimisation des données .....	35
Figure V.1: L'addition d'inhibiteur à l'échantillon.....	37
Figure V.2: l'influence du pH et concentration sur le taux d'inhibition à 26°C .....	39
Figure V.3: L'influence du pH et concentration sur le taux d'inhibition à 90°C.....	41
Figure V.4: l'effet des coefficients sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26°C.....	47
Figure V.5: L'efficacité d'inhibition prédictee Vs expérimentale d'AD32 à 26°C.....	48
Figure V.6: La découpe bidimensionnelle et tridimensionnelle de surface de réponse de l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26°C .....	49
Figure V.7: L'effet des coefficients sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 90°C.....	52
Figure V.8: L'efficacité d'inhibition prédictee Vs expérimentale d'AD32 à 90°C.....	53



---

Figure V.9: La découpe bidimensionnelle et tridimensionnelle de surface de réponse de l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 90°C .....	54
Figure V.10: Traitement de l'eau d'injection par les nanosphères de carbone .....	55
Figure V.11: L'influence de la quantité d'adsorbant sur le taux d'inhibition.....	56
Figure V.12: Microscopie électronique à balayage de CNSs.....	57
Figure V.13: Spectres de fluorescence à rayon X des nanosphères de carbone avant l'adsorption .....	58
Figure V.14: Spectres de fluorescence à rayon X des nanosphères de carbone après l'adsorption .....	59

---

## Liste des tableaux

Tableau III.1: Solubilité de sulfate de baryum en fonction de température .....	20
Tableau III.2: Les propriétés physique-chimiques d'inhibiteur AD32 .....	26
Tableau IV.1: Analyses moyennes d'eau Albien et l'eau Cambrien.....	31
Tableau IV.2: Résultats de dernières opérations du puits OL6.....	33
Tableau V.1: l'influence du pH et concentration d'inhibiteur sur le taux d'inhibition à 26°C...	39
Tableau V.2: L'influence du pH et concentration sur le taux d'inhibition à 90°C .....	40
Tableau V.3: Les différents variables et niveaux utilisées dans l'étude expérimentale .....	45
Tableau V.4: La conception de la matrice avec MODDE 6.0 pour les variables et la réponse observée pour l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26°C.....	45
Tableau V.5: L'analyse de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique pour l'inhibition des dépôts BaSO <sub>4</sub> par l'AD32 à 26°C.....	46
Tableau V.6: La variance d'analyse pour les paramètres de signification de modèle quadratique pour l'efficacité de l'inhibition d'AD32 à 26°C .....	47
Tableau V.7: Les paramètres optimums de l'efficacité d'inhibition à 26°C.....	49
Tableau V.8: La conception de la matrice avec MODDE 6.0 pour les variables et la réponse observée pour l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 90°C.....	50
Tableau V.9: L'analyse de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique pour l'inhibition des dépôts BaSO <sub>4</sub> par AD32 à 90°C.....	51
Tableau V.10: La variance d'analyse pour les paramètres de signification de modèle quadratique pour l'efficacité de l'inhibition d'AD32 à 90°C .....	52
Tableau V.11: Les paramètres optimums de l'efficacité d'inhibition à 90°C.....	54
Tableau V.12: Variation du taux d'inhibition en fonction de la quantité des nanosphères de carbone à pH=5.....	56

---

## Sommaire

Résumé.....	I
Liste des abréviations.....	II
Liste de figures.....	III
Liste de tableaux.....	IV
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Aperçu sur le champ Hassi Messaoud

I.1. Introduction.....	3
I.2. Situation géographique .....	3
I.3. Situation géologique .....	4
I.4. Zones et numérotation des puits .....	4

### Chapitre II : Généralité sur les dépôts

II.1. Introduction : .....	6
II.2. Les principales causes de formation des dépôts : .....	6
II.2.1. Etude d'incompatibilité des eaux : .....	8
II.3. La prévision de formation des dépôts : .....	8
II.4. Les différents types de dépôts : .....	9
II.4.1. Les dépôts organiques : .....	9
II.4.2. Les dépôts minéraux : .....	11
II.4.2.1. Les sels solubles : .....	11
II.4.2.2. Les sels peu solubles .....	12
II.4.2.3. Les sels insolubles (les dépôts de sulfates) .....	12
II.5. Les principaux paramètres influant sur la formation des dépôts .....	15
II.6. Conséquences de la formation des dépôts dans les champs pétroliers .....	16
II.7. Détection et suivi des dépôts : .....	16

---

## Chapitre III : Déposition et traitement des sulfates de baryum

III.1. Généralités sur les sulfates de baryum .....	17
III.1.1. Introduction .....	17
III.1.2. Structure cristalline du sulfate de baryum .....	18
III.1.3 Solubilité du BaSO <sub>4</sub> .....	19
III.1.4. Localisation des dépôts de sulfate baryum .....	20
III.1.5. Les étapes de formation de dépôt .....	21
III.2. Traitement des dépôts de sulfate de baryum .....	22
III.2.1. Traitement préventif .....	22
III.2.1.1. Le procédé soustractif .....	22
III.2.1.2. Le procédé additif (par Injection Continue d'un inhibiteur).....	22
III.2.1.3. Squeeze de la solution d'inhibiteur dans la formation.....	22
III.2.1.4. Dissolution chimique .....	22
III.2.1.5. La distillation .....	23
III.2.1.6. Désulfatation des eaux d'injection.....	23
III.2.1.7. Les inhibiteurs.....	24
III.2.1.7.1. Définition et domaine d'utilisation .....	24
III.2.1.7.2. Propriétés des inhibiteurs .....	24
III.2.1.7.3. Types des inhibiteurs.....	24
III.2.1.7.4. Les mécanismes d'action des inhibiteurs.....	26
III.2.2. Traitement curatif .....	27
III.2.2.1. Milling.....	27
III.2.2.2. Jetting .....	27
III.3. Les travaux réalisés (l'état de l'art) de traitement des dépôts de sulfates de baryum....	28

## Chapitre IV : Etude de Cas

IV.1. Introduction .....	30
IV.2. Les différents types des eaux dans les champs pétroliers .....	30
IV.3. Etude de Cas.....	31
IV.3.1. Choix du puits .....	31
IV.3.2. Historique du puits .....	32

---

IV.3.3. Identification du problème de puits .....	33
IV.3.4. Analyses et Modélisation des données de puits OL6 .....	34
IV.3.5. Recommandation.....	35

## **Chapitre V : L'étude et l'optimisation des paramètres opératoires d'inhibition**

V.1. Introduction .....	36
V.2. Le choix d'inhibiteur .....	36
V.3. Techniques, méthodes et appareils de mesure.....	36
V.3.1. Mesure de la température .....	36
V.3.2. Mesure de pH.....	36
V.4. Déroulement d'essai .....	37
V.4.1. Préparation de la solution mère .....	37
V.4.2. L'addition de différentes concentrations d'inhibiteur à l'échantillon .....	37
V.4.3. Filtration, séchage et pesée des dépôts : .....	37
V.4.4. Expression des résultats .....	38
V.5. l'étude de l'efficacité d'inhibition par l'AD32.....	38
V.6. l'optimisation des paramètres opératoires d'inhibition .....	41
V.6.1. Méthodologie expérimentale .....	43
V.6.2. Le cycle expérimental.....	43
V.6.3. Définition de la réponse et des facteurs.....	44
V.6.4. Etablissement et analyse de modèle.....	45
V.6.4.1. Analyse des surfaces de réponse et des contours à 26°C .....	48
V.6.4.2. Analyse des surfaces de réponse et des contours à 90°C .....	53
V.7. Traitement de l'eau d'injection par les nanosphères de carbone.....	55
V.7.1. Synthèse des Nansphères de carbone .....	55
V.7.2. Adsorption des ions $SO_4^{2-}$ dans l'eau par CNS .....	55
V.7.3. Caractérisation de l'adsorbant : .....	57
V.7.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
V.7.3.2. Analyse de micro fluorescence à rayons X ( $\mu$ XRF) avant et après l'adsorption	58

---

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>61</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>a</b>

---

## Introduction générale

L'exploitation d'un gisement conduit naturellement à une diminution de la productivité des puits, pour continuer à l'exploiter dans les meilleures conditions, il est indispensable de passer au stade de récupération assistée.

L'injection d'eau dans les réservoirs est la méthode la plus employée dans la récupération du pétrole, Malheureusement, il existe une incompatibilité entre l'eau de formation et l'eau albien, ce qui pose énormément de problèmes tels que la formation des dépôts minéraux.

Les eaux de gisement peuvent contenir des ions alcalino-terreux et être mise en contact avec l'eau de lavage (l'eau de dessalage) qui contient des ions de sulfates.

L'eau injectée finit par atteindre les puits producteurs d'où la précipitation de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), ces cristaux se collent alors aux parois des tubings, selon un processus qui peut être semblable à celui du chlorure de sodium, mais cette fois-ci le problème est plus grave, car il s'agit d'un dépôt très compact et insoluble dans l'eau et dans les acides forts.

Les dépôts qui se forment au cours de la production et l'expédition représentent une véritable calamité contre laquelle les producteurs de pétrole luttent depuis plusieurs décennies, provoquant des dégradations irréversibles particulièrement dangereuses pour les installations de production de fond Comme de surface et quelque fois, pour la roche elle-même.

Dans ce contexte, on a proposé d'étudier l'inhibition des dépôts de sulfates de baryum par l'utilisation d'AD32 comme inhibiteur.

Afin de mieux positionner le sujet de ce mémoire, la première partie est consacrée à une étude bibliographique qui est devisée en trois (03) chapitres; le premier chapitre donne un aperçu général sur les champs HMD ; le deuxième chapitre est consacré sur des notions générales sur les dépôts minéraux et dans le troisième, nous présentons la déposition et les différentes méthodes de traitement des dépôts de sulfates de baryum.

La deuxième partie est une étude expérimentale, composée de deux (02) chapitres ; le premier chapitre se rapporte à une étude de cas (puits OL6 à HMD). Et dans le deuxième

---

chapitre, on procède diverses expériences pour l'optimisation des doses d'inhibiteur AD 32 et l'influence des paramètres opératoires (PH, concentration d'AD32) sur l'inhibition des dépôts de BaSO<sub>4</sub>. Ainsi un nouvel adsorbant (les nanosphères de carbone) appliqué pour le traitement de l'eau d'albien.



---

# **Chapitre I**

## **Aperçu sur les champs de Hassi Messaoud**

## I.1.Introduction

Plus que 70% des puits producteurs d'huiles de champs **H.M.D**, sont des puits salés, ce qui nécessite un lavage par l'injection d'eau, spécialement l'eau albien, c'est l'eau la plus douce et la moins agressive par rapport aux autres nappes.

Il arrive souvent, que la pression statique absolue en tête de puits de pétrole diminue rapidement au cours de l'exploitation d'un gisement. L'extrapolation de la relation : pression production cumulée, montre que la récupération de pétrole n'atteint qu'un très faible pourcentage des réserves estimées.

Les mêmes auteurs ajoutent que pour réaliser la récupération de pétrole, de l'eau sous pression est injectée dans la formation géologique. Cette technique permet des récupérations qui dépassent souvent le double de celles obtenues par voies primaire. Cette opération dépend évidemment en premier lieu de la perméabilité de la roche réservoir du gisement pétrolier et de la nature de l'eau d'injection [1].

## I.2. Situation géographique

Le champ de Hassi Messaoud se situe à 850 km Sud–Sud Est d'Alger et à 350 km de la frontière tunisienne. Sa localisation en coordonnées Lambert Sud Algérie est la suivante [1] :

- De [790.000 à 840.000] Est.
- De [110.000 à 150.000] Nord.

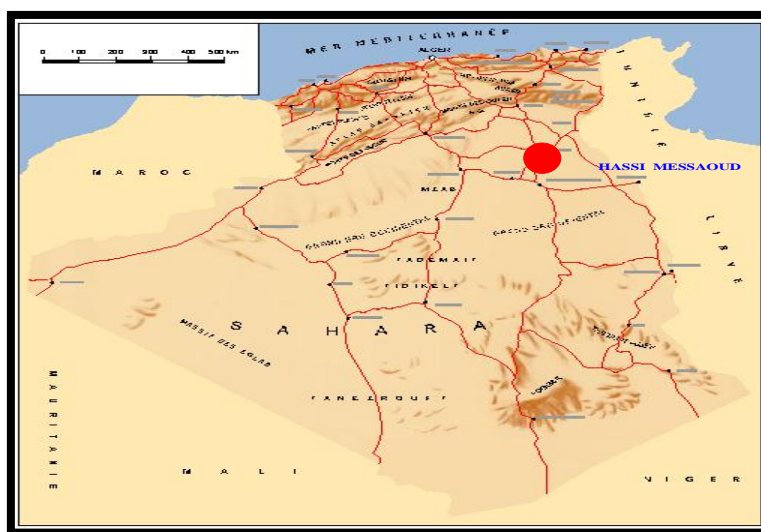


Figure I.1: Situation géographique du HMD [1].

### I.3. Situation géologique

Le champ de Hassi Messaoud est le plus grand gisement de pétrole d'Algérie qui s'étend sur près de 2200 km<sup>2</sup> de superficie. Il est limité [1] :

- ✓ A l'Ouest par la dépression d'Oued M'ya.
- ✓ Au Sud par le môle d'Amguid El Biod.
- ✓ Au Nord par la structure Djamaa-Tougourt.
- ✓ A l'Est par les hauts fonds de Dahar, R'hourde El Baguel et la dépression de Ghadames.

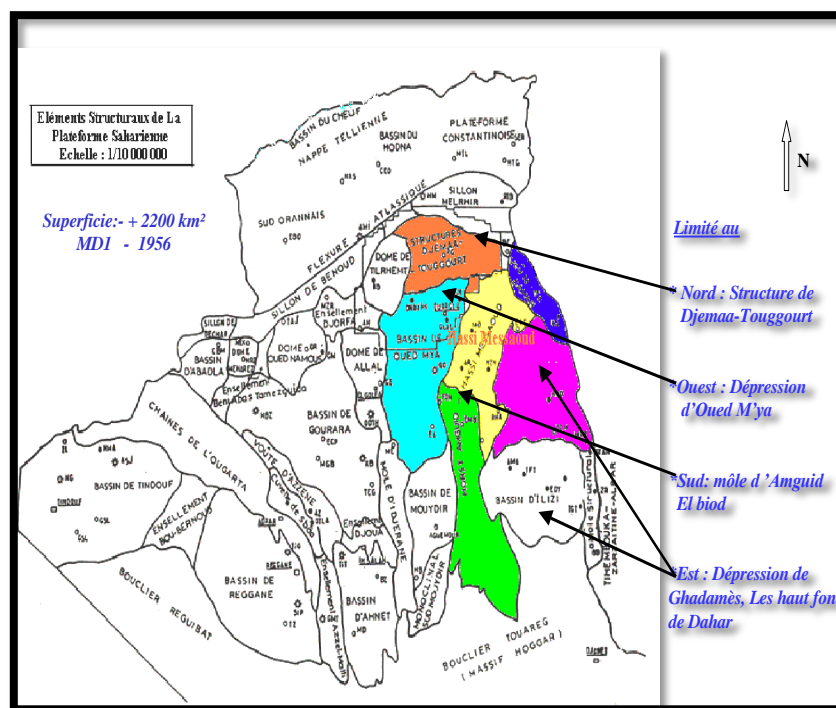


Figure I.2: Situation géologique du HMD [1].

### I.4. Zones et numérotation des puits

Le champ de Hassi-Messaoud est subdivisé en zones en tenant compte des iso-pressions. L'évolution des pressions des puits, en fonction de la production, a permis de subdiviser le champ en 25 zones productrices. Une zone de production se définit comme un ensemble des puits qui se comportent de la même manière du point de vue pression de gisement. Les puits d'une même zone drainent conjointement une quantité d'huile en place bien établie. Toute fois il est important de souligner que le facteur de pression ne peut être le seul critère de

caractérisation des zones. Il faut également noter que la subdivision actuelle n'est pas définitive car une même zone peut être subdivisée en sous zones (Ex : 1a, 1b, 1c).

Le champ de Hassi Messaoud est divisé d'Est en Ouest en deux parties distinctes : Le champ sud et le champ Nord, chacun a sa propre numérotation [2].

### ➤ Champ Nord:

C'est une numérotation géographique complétée par une numérotation chronologique, exemple : Omo38, Onm14, Omkz12\*

O : Majuscule, permis d'Ouargla.

m: superficie de la zone à huile tel que ; Om= 1200 km<sup>2</sup>, On=300 km<sup>2</sup>.

o : Minuscule, superficie de la zone à huile de 100 km<sup>2</sup>.

3 : Abscisse, et 8 : Ordonnée.

### ➤ Champ Sud :

La numérotation est chronologique. Ex : Md1, Md2, Md3,...MdZ509\*, MDZ557\*.

\* : 'z' signifie un puits horizontal.

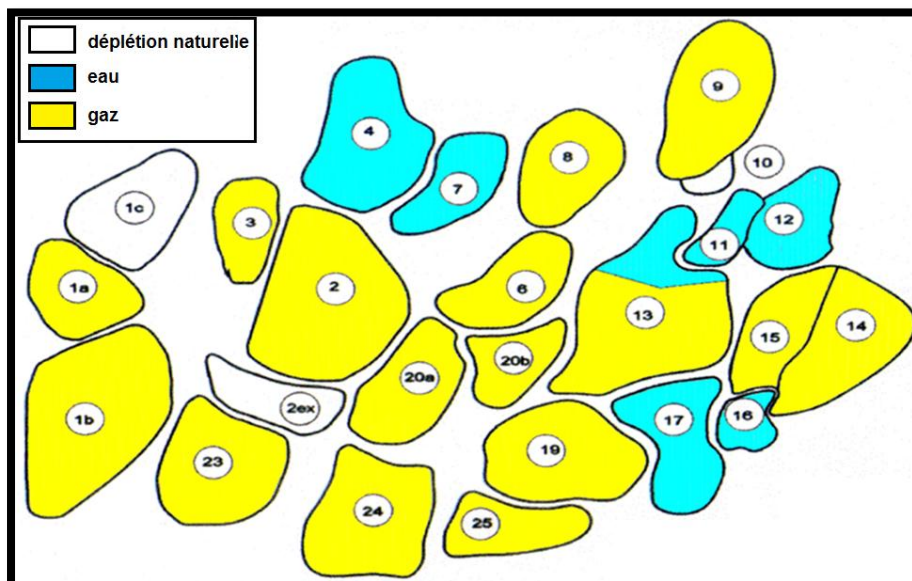


Figure I.3: Zones du champ HMD [1].

---

# **Chapitre II**

## **Généralités sur les dépôts**

### II.1. Introduction

L'utilisation de l'eau comme liquide d'injection dans la récupération de pétrole ou comme fluide thermique dans les circuits de refroidissement pose un certain nombre de problèmes tels que la corrosion et l'entartrage. Le tartre est le plus problématique de la série de complications rencontrées dans le secteur industriel. Il est resté, au cours des années, une menace majeure qui appelle à des examens plus approfondis. Les désordres constatés dans les installations véhiculant de l'eau sont essentiellement liés à sa composition, à son pH, à sa température mais également à la nature du matériau et aux conditions d'exploitation des systèmes de transport de cette eau. L'accumulation de dépôts est un processus aux conséquences négatives considérables dans les réservoirs de pétrole et de gaz avec des effets néfastes sur l'écoulement des fluides dans les puits et les roches-réservoirs. La conséquence évidente de la formation des dépôts incrustants est la restriction progressive de l'écoulement des fluides pouvant conduire au blocage total des installations de production. Ce processus change essentiellement la perméabilité des sédiments par le bouchage des pores de la roche réservoir par les dépôts de matières solides [3].

Les pertes économiques liées aux dépôts peuvent être importantes et les dégâts industriels et environnementaux provoqués sont principalement :

- ✓ la réduction de la section de passage des canalisations avec la dégradation de l'état de surface par les tartres adhérents augmentant les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides [4].
- ✓ l'accumulation de dépôts compromet la sécurité en causant des dommages aux équipements de production, tels que pompes électriques et constitue aussi un danger pour la santé, parce que certains dépôts sont formés de matières radioactives naturelles (MRN).

### II.2. Les principales causes de formation des dépôts

Les principales causes de formation des dépôts dans les champs pétroliers sont :

#### ➤ Chute de pression

L'eau de formation du fond des puits de forage au fur et à mesure du processus de production est soumise à la réduction continue de la pression. Lorsque la pression est

suffisamment réduite, certains gaz dissous s'échappent. La diminution de la concentration d'un de ces gaz provoque un déséquilibre conduisant à la formation de dépôts [5].

### ➤ **Changement de température**

Certains équipements de surfaces s'échauffent, tels que les moteurs ou les échangeurs de chaleur des pompes ce qui provoque la formation de dépôts [6]. En effet, à titre d'exemple, la formation de carbonate de calcium, dans certains équipements, est due à la diminution de sa solubilité avec l'augmentation de la température.

Ceci étant, des études ont montré que s'agissant du BaSO<sub>4</sub>, malgré l'augmentation de la solubilité avec l'augmentation de la température, le dépôt de sulfate de baryum se forme même à des températures élevées.

De façon générale, une élévation de température de 40° à 90° C provoque une augmentation de la solubilité de BaSO<sub>4</sub> et une diminution des solubilités de CaSO<sub>4</sub> et de SrSO<sub>4</sub> [7].

### ➤ **Changement des caractéristiques minérales**

Un changement dans les caractéristiques minérales des eaux, pourrait conduire à la formation de dépôts en raison du changement des forces ioniques des ions en solution, d'où La concentration totale des sels (sels totaux) contenus dans l'eau constitue un facteur important [8].

### ➤ **Mélange des eaux incompatibles**

Lors de la récupération secondaire, l'eau des puits de production, contenant divers minéraux, mélangée après la percée, l'eau d'injection provoque un changement dans les caractéristiques minérales en raison de l'incompatibilité des deux eaux qui conduit à la formation de dépôt [8].

Dans de nombreux cas, l'instabilité par rapport aux carbonates ou sulfates de calcium et au sulfate de baryum est une conséquence directe de cet amalgame comme il est souvent le cas dans les champs d'hydrocarbures de la mer du Nord. En effet, lorsque deux eaux incompatibles, eau de formation contenant des ions de baryum et l'eau de mer contenant des ions sulfates sont mélangées, le dépôt de sulfate de baryum est formé [9].

### II.2.1. Etude d'incompatibilité des eaux

L'eau peut être chimiquement pure, malgré ses différents composants. Elle présente un équilibre ionique entre ses cations et ses anions. En ajoutant une autre eau contenant d'autres ions, cet équilibre peut être rompu, alors on a la formation de composés insolubles qui précipitent, les eaux sont dites incompatibles [1].

Deux eaux sont dites compatibles, si la réaction entre les composants chimiques ne donne pas au mélange des composés insolubles.

L'analyse chimique élémentaire nous permet de faire une approche théorique à travers certains paramètres physico-chimiques tels que: le produit de solubilité, la force ionique, la température et la pression. Cela consiste simplement en la mise en contact de deux eaux déterminées (eau d'injection et eau de gisement) et l'observation de ce qui se passe soit [1] :

- ✓ Electrochimique: enregistrement de la variation du pH et de la conductivité.
- ✓ Analytique (gravimétrique): filtration d'un précipité, calcination de dépôt obtenu, dosage des éléments contenus dans le filtrat.

L'étude de la compatibilité des eaux à l'échelle du laboratoire peut s'effectuer selon les conditions de surface (pression atmosphérique - 1 atmosphère - et température ambiante - 25°C), ou bien selon les conditions de fond (haute pression et haute température) [10].

### II.3. La prévision de formation des dépôts

La prévision de la formation de dépôt est possible en calculant le produit de solubilité du composé de dépôt dans une large gamme de conditions thermodynamiques. Ces conditions thermodynamiques sont essentiellement la pression et la température avec des variations des compositions chimiques des solutions. Les effets des ions, en excès dans la solution, sont les seuls à considérer pour prédire la solubilité. La solubilité indique le degré de précipitation (de dépôt) ou la capacité de formation de tartre [11].

Le calcul de solubilité est un outil extrêmement précieux, mais sa valeur exacte dépend énormément de l'expérience et de l'appréciation de l'utilisateur. Il est évident que l'acquisition de mesures significatives de solubilité est un facteur important pour la prévision de dépôt.



Les résultats d'une étude de prévision de l'entartrage et de la précipitation de dépôt du sulfate de baryum lors du mélange de l'eau de mer et de l'eau de gisement dans un circuit d'injection est donné sur la figure (II.1) [8].

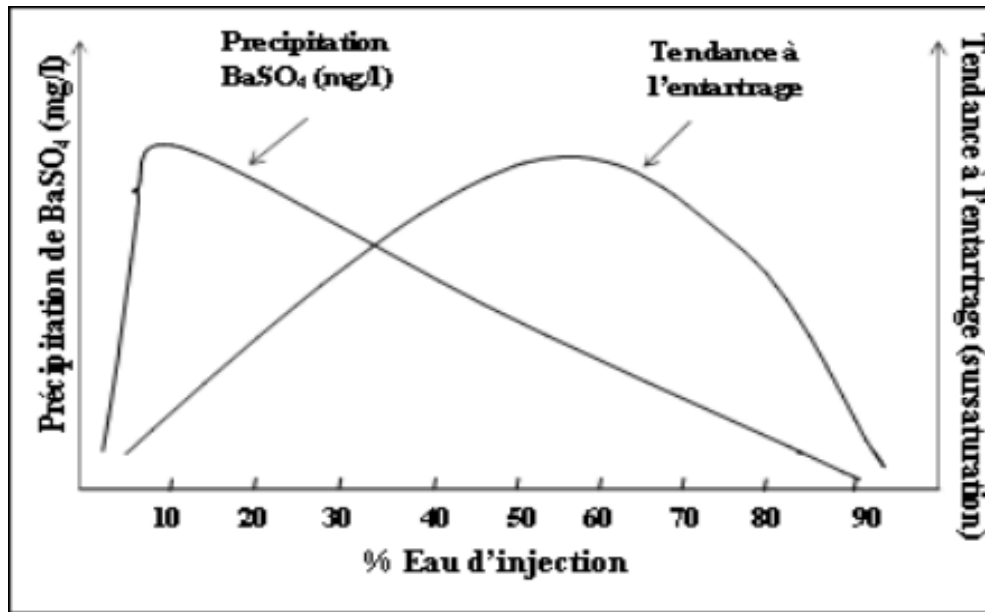


Figure II.1 : Diagrammes de sursaturation et précipitation de dépôt de sulfate de baryum [8].

## II.4. Les différents types de dépôts

Dans la production du pétrole, plusieurs dépôts (organiques et minéraux) de différentes compositions sont encore rencontrés, en particulier sur les parois des installations de fond, et aux abords du puits causant ainsi des perturbations dans la production.

La formation de ces dépôts est due de la déplétion naturelle ou l'incompatibilité entre l'eau d'injection (utilisé pour la récupération de pétrole ou pour dessalage) et l'eau de gisement [8].

### II.4.1. Les dépôts organiques

Les hydrocarbures sont en condition supercritique dans le réservoir. Leur évacuation vers la surface provoque alors une sursaturation des alcanes les plus lourds. Il existe différents types de dépôts organiques (asphaltène, résine, paraffine, cire ...etc.), les quatre sont des composés naturels contenus dans la plupart des pétroles brutes. Face à ces problèmes, il faut procéder au traitement d'une manière propre à chaque dépôt [1].

### ❖ Les dépôts d'asphaltènes

Les asphaltènes sont des composés foncés (brun noir), durs et cassants constituant la partie lourde du pétrole. Ils peuvent se déposer partout (matrice, les perforations, tubing) à cause du changement des conditions thermodynamiques (température ou/et pression). Ils sont insolubles dans le pentane normal, heptane normale et solubles dans les solvants aromatiques (benzène, toluène .etc.). Ils sont définis comme étant des hydrocarbures à base aromatique de structure amorphe. Ils sont présents dans le pétrole brut sous forme de particules colloïdales dispersées [1].



**Figure II.2: Dépôt d'asphaltène [1].**

### ❖ Les dépôts de paraffines

Ce sont des précipités des hydrocarbures lourds, ils sont généralement rencontrés dans l'ensemble du puits y compris le tubing et les perforations. Ainsi leurs conditions de formation dépendent de:

- ✓ La teneur en éléments lourds dans le puits.
- ✓ L'abaissement de température et de pression.
- ✓ Pompage d'un fluide froid par rapport aux éléments lourds du brut.

En générale, Les paraffines sont des alcanes, à savoir des molécules linéaires d'hydrocarbures saturés à chaîne droite (de formule brute  $C_nH_{2n+2}$ ) [1].

On distingue principalement:

- Paraffine solide : cires ( $n = 20$  à  $40$ ).
- Paraffine liquide ( $n = 8$  à  $19$ ).



Figure II.3 : Dépôt de paraffines [1].

## II.4.2. Les dépôts minéraux

### II.4.2.1. Les sels solubles

#### ❖ Chlorure de Sodium (NaCl)

Le NaCl(\*) est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres. Certaines eaux de formation peuvent en contenir jusqu'à 350 mg/l, donc proche de la sursaturation qu'une très faible évaporation d'eau due à la chute de pression, peut provoquer une précipitation importante de chlorure de sodium. C'est toutefois le dépôt de sel le moins gênant pour le producteur grâce à la facilité de sa dissolution [1].

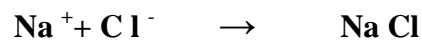
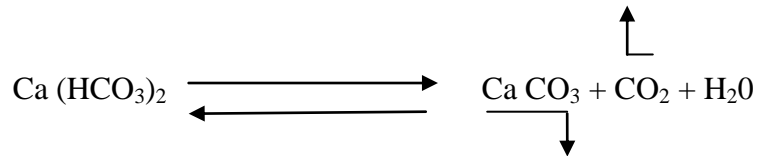


Figure II.4 : Dépôt de chlorure de sodium [1].

## II.4.2.2. Les sels peu solubles

## ❖ Les Carbonates

La chute de pression favorise le dégagement de  $\text{CO}_2$ , déplace l'équilibre dans le premier sens et entraîne la précipitation du  $\text{CaCO}_3$  insoluble selon la réaction :



Parmi les moyens de lutte contre les dépôts de carbonate on trouve :

- L'acidification
- L'inhibition par les polyphosphates.

L'acidification est le moyen le plus pratiqué, mais il faut se prévenir contre les problèmes de corrosion qui risquent de se présenter ; quand ces problèmes sont importants, on a souvent recours à l'utilisation de produits anti-dépôts (chimiques) [12].



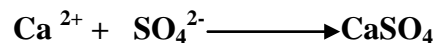
Figure II.5 : Dépôt de carbonate de calcium [12].

## II.4.2.3. Les sels insolubles (les dépôts de sulfates)

Représentent le problème généralement le plus rencontré dans le champ de Hassi Messaoud. Les Sulfates sont des dépôts difficiles à enlever chimiquement. Ils se forment principalement cause de l'incompatibilité entre les eaux d'injection et les eaux de formation soit pour l'adoucissement des puits salés ou pour le maintien de pression. Ils peuvent être présents dans le tubing, dans les perforations et même dans la formation [2].

**❖ Sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>)**

C'est un sel relativement soluble (environ **2 g/l**) mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour provoquer des dépôts durs et incrustants. Une cause principale de la formation de **CaSO<sub>4</sub>** est la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface qui, en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation du sulfate de calcium donc à une précipitation rapide par la suite. Enfin, le précipité peut se former par incompatibilité de deux eaux [2].



La majeure partie du sulfate de calcium trouvé comme dépôts dans un champ pétrolier est sous forme de Gypse : CaSO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O.

**✓ Moyens de lutte :**

- L'acidification qui est efficace lorsque les dépôts ne sont pas trop anciens et donc pas trop durs.
- Les inhibiteurs à base de polyphosphates (traitement préventif) chimiques.



**Figure II.6 : Dépôt de sulfate de calcium [12].**

**❖ Sulfate de strontium (SrSO<sub>4</sub>)**

Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température.

L'évaporation de l'eau, l'élévation de température ou le mélange d'eaux non compatibles sont les trois méthodes par lesquelles on peut obtenir la précipitation de **SrSO<sub>4</sub>**. Les dépôts de SrSO<sub>4</sub> sont pratiquement inattaquables même par les acides [1].

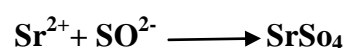
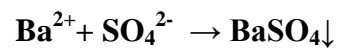




Figure II.7 : Dépôt de sulfate de strontium [1].

❖ Sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ )

C'est le dépôt le plus gênant, car il est dur et compact ainsi que ses limites de solubilité sont très basses. Sa formation se déroule selon la réaction :



Il est souvent considéré comme un précipité de référence dans l'étude de la précipitation, de nombreux travaux sont consacrés à l'étude de ce système [1].



Figure II.8 : Dépôt de sulfate de baryum [1].

**II.5. Les principaux paramètres influant sur la formation des dépôts**

Il y a plusieurs variables qui influent sur la solubilité des dépôts minéraux :

➤ **L'influence de la température**

Elle a une action très importante sur la solubilité et la croissance cristalline de calcium, baryum et strontium de sulfates. Une augmentation de la température réduit la solubilité de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ , et le  $\text{CaSO}_4$ , mais au contraire, elle provoque une grande dissolution de  $\text{BaSO}_4$  [8].

➤ **L'influence de la pression**

Les variations de pression provoquent des variations de concentration des gaz dissout, et dans ce cas, des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation. En effet les grandes variations de pression ont lieu au cours de la remontée des effluents en surface dans les puits producteurs, ce qui provoque une évaporation partielle de l'eau conduisant à une précipitation rapide de  $\text{BaSO}_4$  et  $\text{CaSO}_4$ , par contre la diminution de la pression favorise la formation des dépôts de  $\text{CaCO}_3$  [8].

➤ **L'influence de pH**

En effet, quand on est en présence d'un pH acide, l'activité de  $\text{H}^+$  (qui a pour origine la dissociation des acides faibles comme le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), est très forte, elle attaque facilement le dépôt, par contre la présence d'un pH basique provoque la formation des oxydes qui augmente la masse du dépôt et diminue la solubilité [13].

➤ **L'influence de la salinité**

Une augmentation de la concentration des électrolytes, accélère la vitesse de formation des dépôts. Dans le cas des solutions diluées, les activités des différents ions en présence peuvent être assimilées à leurs concentrations. Pour des eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables ; l'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et les charges des ions en présence sont importantes, il est caractérisé par la force ionique qui est la demi somme des concentrations de chacun des ions multipliées par les carrés de leurs charges. Les ions sont d'autant plus marqués que la force ionique de solution est importante, il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par addition [8].

### II.6. Conséquences de la formation des dépôts dans les champs pétroliers

En général les dépôts de sels provoquent, au niveau des équipements des unités de traitement du brut, les inconvénients suivants :

- ✓ Diminution d'échange thermique ce qui implique une augmentation de la température.
- ✓ Diminution de section de passage, donc une diminution de la production.
- ✓ Diminution de l'écoulement des hydrocarbures du à la réduction de la perméabilité.
- ✓ Formation des dépôts conduit à des grands investissements de réparation et workover des équipements du fond de puits producteurs et injecteurs.
- ✓ Colmatage de la roche réservoir qui entour les puits producteurs [8].

### II.7. Détection et suivi des dépôts

Pour assurer les meilleures conditions de production, après avoir complété et raccordé le puits au réseau de production, une surveillance constante des différents paramètres de production s'impose (surveillance quotidienne ou au moins deux fois par semaine) [1].

L'équipe de production, doit à chaque ronde, relever les paramètres suivants en tête de puits :

- ✓ Pression de tête.
- ✓ Pression de ligne (en aval de la dusse).
- ✓ Température de l'effluent.

En plus de ça, et pendant la surveillance de ces puits, ils procèdent à :

- ✓ L'examen des pressions des espaces annulaires.
- ✓ La vérification du bon fonctionnement des installations d'injection d'eau de dessalage.
- ✓ L'état des dusses (éventuellement).



---

# **Chapitre III**

## **Déposition et traitement des sulfates de baryum**

### III.1. Généralités sur les sulfates de baryum

#### III.1.1. Introduction

Suite à l'interaction de l'eau contenue dans le réservoir (eau de gisement combro ordovicien- qui est chargée en baryum  $Ba^{2+}$ ), et l'eau injectée (eau d'injection-lia- qui est chargée en élément sulfate  $SO_4^{2-}$ ), il se forme les dépôts de sulfates de baryum et donne des résultats néfastes sur les équipements utilisées lors *de dessalage* : bouchage des puits et corrosion des installations. Ces deux phénomènes influent beaucoup sur le procédé d'extraction de pétrole et par conséquent une diminution de la production pétrolière [2].

##### ❖ *Le dessalage*

La présence d'une eau de gisement salée saturée (350 g/l), nécessite un dessalage continu au fond du puits et au niveau des installations de surface pour dissoudre les sels et assurer une bonne exploitation des puits.

Ainsi, le débit d'eau de dessalage doit être conséquent et suffisant pour assurer une efficacité du système de dessalage au niveau des équipements de surface et de fond [14].

##### ✚ *Le but d'injection d'eau :*

- ✓ éliminer l'eau souvent salée produite avec l'huile ;
- ✓ améliorer la récupération de l'huile [3].

##### ✚ *Les lavages à l'eau douce*

La lutte contre les dépôts de sel consiste à éliminer au maximum la phase aqueuse par un traitement convenable et à dissoudre les cristaux de sels dans l'eau externe ils se font : soit en continu (objectif préventif); soit en discontinu (objectif curatif).

##### ✚ *Le lavage périodique*

C'est un traitement curatif des dépôts déjà formés.

Il ne nécessite aucune modification de l'équipement, mais oblige à interrompre la production.

L'opération consiste à envoyer des bouchons d'eau au fonds du puits [15].

### *L'injection continue*

Le principe est de pomper une faible quantité d'eau au fonds du puits pour abaisser la concentration de sel de l'eau de gisement [1].

Cette opération ne pas interrompre la production.

- Sur les puits à faible débit, on injecte l'eau par un tube de faible section descendu dans le tubing de production.
- Sur les puits à gros débit, l'eau est amenée au fond du puits par le tubing et la production est assurée par l'annulaire.

### III.1.2. Structure cristalline du sulfate de baryum

Les cristaux de **BaSO<sub>4</sub>** comme ceux de **SrSO<sub>4</sub>** sont d'une part orthorhombique à mailles très voisines, d'autre part ils sont de nature poreuse avec tendance à absorber les ions étrangers, par contre le **CaSO<sub>4</sub>** est orthorhombique, monoclinique à mailles très différentes par rapport à celles de **BaSO<sub>4</sub>** et **SrSO<sub>4</sub>** [12].

Des études ont été menées sur des cristaux de sulfate de baryum ont montré que la présence des ions **Ca<sup>2+</sup>** modifie de façon considérable la structure cristalline de **BaSO<sub>4</sub>** et le rend incrustant.

Le sulfate de baryum est contaminé par différents ions étrangers quand il précipite dans certains systèmes de mélange de sels. Cette caractéristique a été étudiée car des analyses chimiques ont utilisé la formation du précipité de **BaSO<sub>4</sub>** pour déterminer la concentration en **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>** dans une solution.

Il a été reconnu plus tard que dans de telles procédures, le **BaSO<sub>4</sub>** n'est pas pur et peut contenir différents anions et cations ; la cause de cette contamination est l'adsorption.

Notons qu'il y a un ordre préférentiel d'adsorption des ions par précipités colloïdaux de sulfate de baryum. Il a été prouvé que la vitesse de croissance des cristaux est maximale à **pH : 3.1 - 3.8** et à haute température [12].

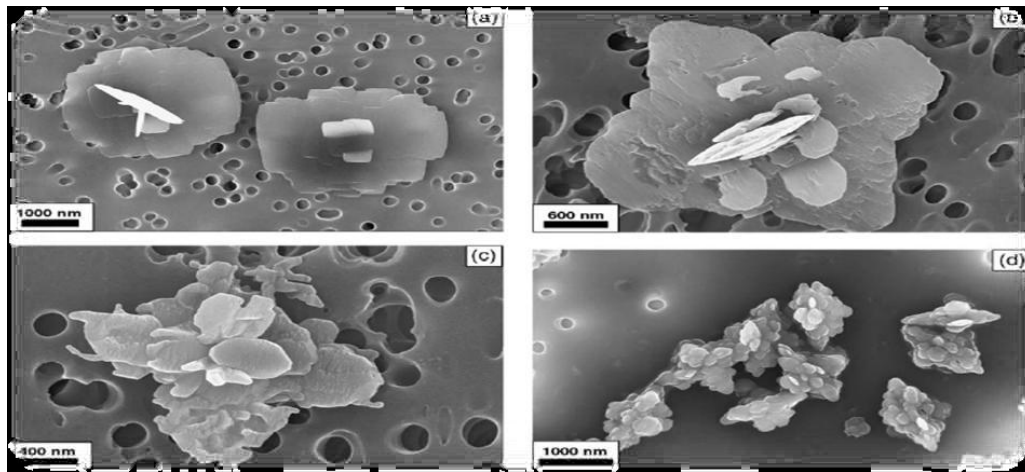


Figure III.1 : La structure cristalline de sulfate de baryum [12].

#### ❖ *Phénomène d'adsorption*

L'adsorption est la fixation d'un ion ou d'une molécule de grosseur variable dit adsorber à la surface d'une molécule ou d'un complexe moléculaire appelé adsorbant. Lorsque l'adsorbant et la molécule adsorbée sont suffisamment rapprochés, certaines forces attractives physiques et chimiques peuvent s'exercer. Les premières sont des forces électrostatiques de *Van Der Walls* qui ont la propriété de mettre en jeu des énergies assez faibles et d'être en principe réversibles [2].

Les forces chimiques sont expliquées par des réactions possibles et irréversibles entre les radicaux fonctionnels existants à la surface de l'adsorbant avec les molécules adsorbées d'où l'existence de sites actifs.

Il faut retenir trois notions importantes dans le phénomène d'adsorption qui sont les suivantes:

- Le précipité adsorbe préférentiellement ses propres ions.
- La précipitation de  $\text{BaSO}_4$  commence par la formation de germes cristallins constitués par l'association de quelques ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .
- Ces germes grossissent par fixation (adsorption) de nouveaux ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### III.1.3 Solubilité du $\text{BaSO}_4$

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée soluté, à se dissoudre dans une autre substance, appelée solvant, pour former un mélange homogène appelé solution [12].

En thermodynamique, la solubilité est une grandeur physique notée  $S$  désignant la concentration massique maximale du soluté dans le solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. La solubilité s'exprime en  $g/L$  ou en  $mol/L$ .

La solubilité du  $BaSO_4$  augmente avec l'augmentation de la température et la diminution de  $pH$  donne l'influence de la force ionique et de la température sur le produit de solubilité de Sulfate de baryum dans l'eau distillée [8].

**Tableau III.1 : Solubilité de sulfate de baryum en fonction de température [8].**

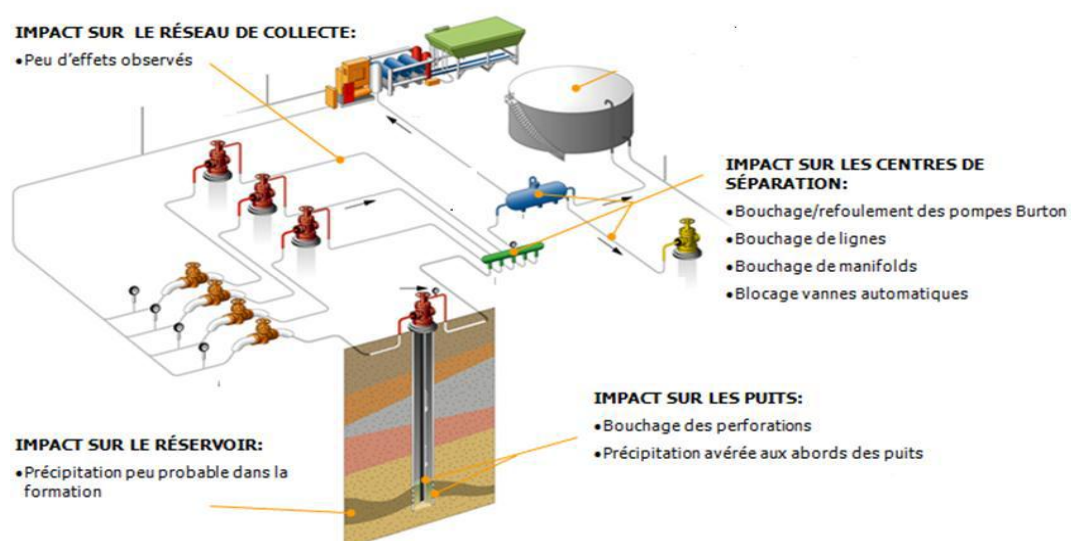
T (°C)	0°	10°	18°	30°	50°
$BaSO_4$ (mg/100ml)	0.115	0.20	0.226	0.285	0.336

L'eau salée et la saumure ont prouvé que l'augmentation de la force ionique provoque l'augmentation de la solubilité de  $BaSO_4$ .

Le  $BaSO_4$  est insoluble dans les acides et les bases ce qui explique les bouchages des puits après formation de dépôt.

### III.1.4. Localisation des dépôts de sulfate baryum

La précipitation de sulfate baryum ( $BaSO_4$ ) n'est pas limitée à des réservoirs de pétrole. Les dépôts peuvent se produire sur les puits, les tubings, les installations de surface, ou dans les équipements de la raffinerie utilisés pour le traitement du pétrole brut [2].



**Figure III.2 : Les emplacements possibles de déposition de sulfate de baryum [2].**

### III.1.5. Les étapes de formation de dépôt

#### ➤ Germination

La nucléation (ou la germination) se rapporte à la formation d'une nouvelle phase solide de cristal. Une fois que la sursaturation se produit, les ions commencent à s'associer et forment des noyaux ou des faisceaux [13].

La nucléation du dépôt se produit selon deux mécanismes:

- Homogène (spontané) dominant à la sursaturation élevée
- Hétérogène induite par les particules étrangères ou des impuretés dissoutes dans le système.

#### ➤ Croissance cristalline

Au cours de la précipitation, deux phénomènes antagonistes entrent en jeu: d'un côté, le mélange qui génère la sursaturation et de l'autre, la nucléation et la croissance qui la fait chuter. Quand les germes se forment, il y a :

- *Croissance homogène*: c'est la nutrition de ces germes par la solution sursaturée par transfert de la matière.
- *Croissance hétérogène* : c'est la formation de la deuxième couche par adsorption des ions de la solution sursaturée qui donnent par la suite un dépôt adhérent au substrat.

Ces deux phénomènes cinétiques (germination et croissance) peuvent être influencés par différents paramètres notamment la nature du matériau sur lequel la déposition se fait, l'état de la surface recevant le dépôt (porosité, revêtement, mouillabilité...) et les conditions hydrodynamiques. L'augmentation de la température provoque une augmentation de la nucléation et de la croissance cristalline [8].

#### ➤ Agglomération et agrégation

Des cristaux peuvent s'associer pour former un ensemble homogène et cohérent. Selon la nature des forces qui lient les cristaux on distingue [16] :

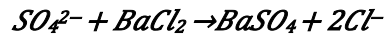
- La coagulation ou floculation qui mettent en jeu des forces faibles de type van der Waals.
- L'agrégation qui consiste en un assemblage rigide de particules cristallines individuelles. Les liaisons entre les particules sont alors des ponts cristallins.
- L'agglomération qui est un assemblage plus ou moins lâche de particules. L'agglomération peut intervenir en l'absence de sursaturation, ce mécanisme concerne plus particulièrement les particules de tailles inférieures [17].

## III.2. Traitement des dépôts de sulfate de baryum

### III.2.1. Traitement préventif

#### III.2.1.1. Le procédé soustractif

Par élimination des ions formateurs de dépôts; exemple élimination des ions sulfates  $SO_4^{2-}$  contenus dans l'eau d'injection, en précipitant ceux-ci par  $BaCl_2$  suivant la réaction suivante :



#### III.2.1.2. Le procédé additif (par Injection Continue d'un inhibiteur)

La méthode d'injection continue d'un inhibiteur est effectuée dans des puits injecteurs et des puits producteurs. Cette technique permet de pomper sans interruption d'un inhibiteur en bas de la concentrique à une certaine profondeur. L'inhibiteur est dilué pour réaliser une bonne distribution et pour éviter la précipitation aux abords de puits provoquée par l'inhibiteur concentré [18].

#### III.2.1.3. Squeeze de la solution d'inhibiteur dans la formation

La technique du "squeeze" d'inhibiteur en l'arrêt de la production du puits, c'est l'injection d'un certain volume de solution aqueuse inhibitrice dans le réservoir et fermeture de celui-ci pour laisser l'inhibiteur s'adsorber sur la roche. Cette opération peut durer de quelques jours à quelques semaines avant de remettre le puits en production, selon l'état d'endommagement par précipitation de la zone de réservoir aux abords des puits. Lors de la reprise de la production, l'inhibiteur est progressivement libéré dans l'eau [19].

Toutefois, pour être efficace, il doit être libéré dans les eaux de production à un taux suffisant qui permet de prévenir la formation des dépôts. Cette valeur est appelée *la concentration minimale d'inhibition (MIC)* [20].

#### III.2.1.4. Dissolution chimique

Le but d'employer les agents de chélation tels que l'EDTA et les DTPA est de transformer le sulfate de baryum insoluble en carbonate de baryum ou d'autres composés il est plus facile à dissoudre qu'en utilisant un acide. En peut commander la stabilité du complexe du métal par la concentration en ion d'hydrogène (c.-à-d. pH). Ceci le plus généralement est fait par dissoudre l'hydroxyde de sodium en solution pour augmenter le pH de milieu. Une augmentation du pH favorisera la déportation des molécules d'EDTA et de DTPA (c.-à-d. l'enlèvement des atomes d'hydrogène) à la forme  $(EDTA)^{4-}$  ou (des ions de  $DTPA)^{6-}$  Ces complexes d'ion peuvent maintenant adhérer au sulfate de baryum et enlever les ions de  $Ba^{2+}$  en conséquence, laissant les ions de  $SO_4^{2-}$  en solution [21].

**III.2.1.5. La distillation**

C'est un système dans lequel l'eau est portée à l'ébullition, puis la vapeur est refroidie jusqu'à ce qu'elle condense dans un récipient séparé. Les substances dissoutes ; telles que le sulfate, restent dans le récipient initial. Si elles sont mises en place correctement, l'unité de distillation peut éliminer presque 100% des sulfates, l'unité de distillation a besoin d'environ quatre heures pour produire 3.8 litres d'eau donc par conséquent ce type de traitement utilise une quantité substantielle d'énergie pour cette opération [2].

**III.2.1.6. Désulfatation des eaux d'injection**

Dans certains cas, et selon les caractéristiques géologiques du réservoir, les sulfates doivent être éliminés, notamment lorsque l'eau de formation est riche en ions  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ . Cela permet d'éviter la précipitation du sulfate de baryum et donc le colmatage des roches poreuses du gisement. Les sulfates peuvent être éliminés par des unités SRU (Sulphate Removal Unit) constituées de membranes de nanofiltration / osmose inverse [22].

Ces unités comportent la même filière de traitement :

- prise en mer ;
- tamisage grossier à 100  $\mu\text{m}$  ;
- filtration fine (par ultrafiltration, par Dual Media filtration ou à l'aide de filtres à cartouche) ;
- filtration par nanofiltration pour éliminer les sulfates et atteindre des concentrations inférieures à 40 mg/L.

**❖ La Nanofiltration (NF)**

Les nanofiltres sont mis en oeuvre selon le principe de la filtration tangentielle avec un transfert de matière à travers la membrane dû à un gradient de pression pouvant varier de 10 à 40 bars. La couche active de ces nanofiltres est constituée d'un matériau organique ou inorganique présentant une structure microporeuse avec des diamètres de pores de l'ordre du nanomètre [23].

**❖ L'Osmose inverse (OI)**

Elle est employée pour la production d'eau très purifiée entrant dans la composition de boissons industrielles, L'OI permet d'éliminer quasiment tout composé de l'eau. En effet le passage global en sels est très faible (typiquement 1,5 %). Les pressions de service vont de 15 à 80 bars. Le flux d'eau traitée est d'environ 3 à 10 L.h<sup>-1</sup>.



Les membranes généralement utilisées sont en polyamide non biodégradable de porosité 0,2 nm. Les prétraitements peuvent être très poussés pour éviter toute détérioration de la membrane [24].

### III.2.1.7. Les inhibiteurs

#### III.2.1.7.1. Définition et domaine d'utilisation

Un inhibiteur est une substance qui est ajoutée en faible quantité dans un produit pétrolier afin de ralentir ou empêcher l'évolution de certains phénomènes de dépôts et pour inhiber une réaction chimique c'est à dire de la ralentir ou de l'arrêter [12].

Les produits anti-dépôts sont des composés utilisés à des concentrations bien déterminé pour l'inhibition contre la formation de dépôts cristallins. Ils sont utilisés dans le domaine industriel, citons par exemple le domaine pétrolier, tels que les puits producteur, les réservoirs du pétrole, les circuits d'eau, d'huile et l'installation de production. Sans négliger leur utilisation pour le traitement des eaux, par exemple : l'eau sanitaire, eau de procédées industriels, eau de chaudière...etc.

#### III.2.1.7.2. Propriétés des inhibiteurs

- ✓ **L'activité** : se traduit par le ralentissement ou l'empêchement de la réaction.
- ✓ **La stabilité** : Une bonne stabilité caractérise le fait que l'inhibiteur n'évolue plus dans les conditions de mises en œuvre afin d'éviter la perte d'activité (paramètres thermodynamiques)
- ✓ **La résistivité** : L'inhibiteur doit posséder une bonne résistivité afin de garder toutes les propriétés au cours de mise en œuvre (paramètres thermodynamiques).
- ✓ **Les conditions de sécurité** : L'inhibiteur choisit doit prendre à certaines conditions de sécurité et de protection de l'environnement.
- ✓ **Le prix** : il doit supporter à performance égales, la comparaison avec les inhibiteurs concurrents au point de vue de prix, du moins ne constitue pas une trop lourde charge pour le procédé ou il sera mis en œuvre [2].

#### III.2.1.7.3. Types des inhibiteurs

Il existe deux types :

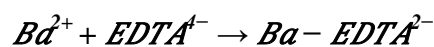
- ✚ **Inhibiteurs anti-dépôt** : Ce sont des composés chimiques utilisés à des concentrations nettement supérieures à la stœchiométrie, dont le but d'inhiber la formation d'un dépôt

cristallin par mode d'adsorption sur les sites de croissance des germes de cristallisation [25].

#### ❖ L'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) :

C'est un agent complexant connu, qui interagit avec une multitude de cations. L'EDTA est souvent utilisée pour étudier la solubilité des dépôts comme le sulfate de baryum, ou les sulfates de calcium [26]. Différentes techniques sont utilisées pour élucider le mécanisme de l'interaction entre les surfaces de l'EDTA et le sulfate de baryum [27].

La chélation entre l'EDTA et  $Ba^{2+}$ , est réalisée suivant la réaction [28] :



La constante d'équilibre donne par [29]:

$$K_{Ba-EDTA} = 6,02 \times 10^7 \text{ à } 25^\circ C$$

#### ❖ Les phosphates à chaîne linéaire :

Ce sont les premiers inhibiteurs utilisés, Ils sont caractérisés par des liaisons p-o-p ; les composés les plus connus dans cette classe sont :

- les pyrophosphates, les méta-phosphates et les polyphosphates ;
- les esters des phosphates organiques sont des inhibiteurs efficaces ;
- les phosphonates [8].

#### ❖ L'inhibiteur AD32

L'inhibiteur AD32 est un inhibiteur de dépôt utilisé pour le traitement des circuits d'eau afin d'éviter la précipitation des sels de calcium, de strontium, de baryum, de fer et d'autres cations en association avec des sulfates, des carbonates et des oxydes. L'inhibiteur AD32 est particulièrement recommandé pour les lignes de pétrole brut et pour les circuits d'injection d'eau afin de contrôler l'entartage du tubing, des pompes, des conduites, etc [1].

#### ❖ Mode d'emploi d'inhibiteur AD32

Injecté directement dans le système à inhiber, pur ou dilué dans l'eau, de préférence en injection continue à l'aide d'une pompe doseuse [30].

Tableau III.2 : Les propriétés physique-chimiques d'inhibiteur AD32 [30].

Nature	Phosphonates
Aspect	Liquide
Température de solidification	-5 °C
pH	6 – 8
Matière active	25%
Point d'éclair	100°C (NF T 60-103)
Masse volumique	1225-1275 Kg/m <sup>3</sup>
Viscosité	10 m Pa/s

✚ **Inhibiteur de corrosion (ICO)** : C'est un composé chimique qui s'ajoute à faible concentrations au milieu corrosif, pour ralentir ou stoppé le processus de corrosion d'un métal placé au contact de milieu.

#### III.2.1.7.4. Les mécanismes d'action des inhibiteurs

Les mécanismes d'action des inhibiteurs sont classés en trois catégories, décrites ci dessous:

- **Inhibition de la nucléation** : déstabilisation thermodynamique des nucléus par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- **Dispersion des cristaux déjà formés** : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type poly électrolytes, sur leur surface (Figure III.3 (a)).
- **Ralentissement/Blocage de la croissance des cristaux** : par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation. (Figure III.3 (b)) [8].

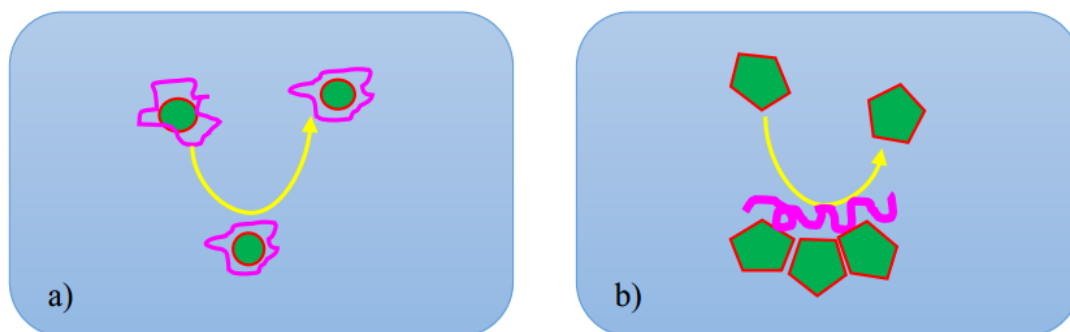


Figure III.3 :(a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance [8].

### III.2.2. Traitement curatif

#### III.2.2.1. Milling

Il s'effectue par grattage mécanique à l'aide d'un racleur, Il est utiliser pour gratter les parois sur lesquels déposé le sulfate de baryum mais il peut causer des fissures au niveau de tubing au cours de l'opération. Cette opération est réalisée par les unités Wireline, Work Over et snubbing (Figure III.4) [31].



Figure III.4 : Outil de milling [31].

#### III.2.2.2. Jetting

Il est utilisé pour l'élimination de tartre inerte BaSO<sub>4</sub>, c'est un outil de nettoyage souple au jet à haute pression descendu par le coiled tubing (Figure III.5) [31].



Figure III.5 : Outil de jetting [31].

### III.3. Les travaux réalisés (l'état de l'art) de traitement des dépôts de sulfates de baryum

Ces dernières décennies, l'inhibition de la précipitation de sulfate de baryum a été largement étudiée en utilisant un grand nombre de techniques.

- ❖ Christian Roque a étudié la maîtrise des paramètres d'utilisation et de contrôle de l'agent inhibiteur afin de résoudre rapidement les problèmes d'extrapolation liés à un futur traitement anti-dépôts généralisé l'ensemble du champ de TFT [32].
- ❖ F. Jones et al, ont étudié l'effet d'une série de molécules de phosphonates sur la précipitation du sulfate de baryum. Ils ont trouvé que l'augmentation du nombre de groupes phosphonates dans ces molécules entraîne généralement une forte inhibition de la précipitation du sulfate de baryum [33].
- ❖ F. Jones et al, ont utilisés L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) pour inhiber la formation des sulfates de baryum [34].
- ❖ Zerrouk Lalmi a étudié l'inhibition du dépôt de sulfate de calcium par trois produits commerciaux (NALCO65 61, AD32, et SI4012) et par un composé synthétisé defamille de ferrocènes [13].
- ❖ Yu T. et al, ont étudié les méthodes de gravimétrie et de spectrométrie d'absorption atomique ont été utilisées pour étudier la capacité de détartrage et les mécanismes d'action des agents détartrants de type carboxy-ammonium. Les agents détartrants sont l'acide Nitrioltri-acétique (NTA), l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), et l'acide diéthyltriamine penta acétique (DTPA) [35].
- ❖ Mavredaki E. et al, ont examiné l'effet de l'acide polyphosphino carboxylique (PPCA) et de l'acide diéthylène triamine-penta-méthylène phosphonique (DETPMP) qui sont deux inhibiteurs commerciaux sur certains plans cristallins de sulfate de baryum [36].

- ❖ F. Jones et al, ont étudié l'effet des inhibiteurs de dépôt NTMP (acide nitrilo tri(méthylène phosphonique) et NTA (acide nitrilo tri-acétique) sur la précipitation des sulfates de baryum [37].
  
- ❖ M. Bounoughaz et al, ont étudié l'effet des trois produits commerciaux (produits A, produit B, produit C) sur l'inhibition des dépôts de sulfates de baryum. Le produit A assure une efficacité supérieure à 90% pour des concentrations allant entre 100 et 250 ppm. L'inhibiteur de dépôt sélectionné permet de maintenir les particules de BaSO<sub>4</sub> en suspension durant le transfert de l'eau et donc empêcher le bouchage des canalisations et des tubings utilisés [38].
  
- ❖ Karima Larbaoui a étudié le pouvoir inhibiteur de deux familles de composés et leur effet sur la déposition des sulfates de baryum. Ces composés sont pour la première famille, des poly électrolytes à base de phosphonates et pour la seconde des polyacrylates-esters qui sont des inhibiteurs de dépôt commerciaux [8].

---

# **Chapitre IV**

## **Etude de Cas**

**IV.1. Introduction**

Le champ de Hassi Messaoud compte plus de 1153 puits, dont 884 producteurs d'huile (502 en gas-lift), 152 puits injecteurs, 117 producteurs d'eau.

Au fur et à mesure de l'épuisement de l'énergie de gisement, un concentrique est installé dans plus de la moitié des puits producteurs afin d'injecter le gaz, ainsi l'injection d'eau douce traitée pour les problèmes de dépôts de sels qui viennent de la formation, provoquant le bouchage et la corrosion des installations. Etant l'eau injectée n'est pas compatible avec l'eau de formation, il se produit des nouveaux dépôts (sulfate de baryum). Ces dépôts sont très difficiles à dissoudre dans l'acide. L'injection d'eau se fait en continu pour les puits à forte salinité, pour le cas contraire un bouchon d'eau est suffisant.

**IV.2. Les différents types des eaux dans les champs pétroliers****✓ L'eau de maintien de pression**

Elle est utilisée comme moyen de production lorsque la pression statique absolue en tête de puits diminue rapidement au cours d'exploitation d'un gisement et que la récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réserves estimées.

**✓ L'eau de lavage**

Afin de remettre les puits en production, on intervient sur le NaCl en envoyant tout simplement une quantité d'eau douce. Quelque soit son utilisation l'injection d'eau pose de sérieux problèmes de l'incompatibilité avec les eaux de gisement (voir Tableau IV.1). En effet, les eaux de gisement peuvent contenir des ions de Baryum, Calcium, et de Strontium, et être mise en contact avec l'eau de lavage qui contient des ions de sulfates. Il résulte de ceci la formation des dépôts dans les installations.

**✓ L'eau de gisement**

L'eau de gisement accompagne le pétrole brut dans le gisement producteur, cette eau de gisement ou de formation peut provenir soit de l'aquifère qui se trouve à la base des gisements pétrolifères, soit de la roche magasin elle-même. Cette eau est généralement très chargée en sels jusqu'à saturation ; le sel prédominant est le chlorure de sodium, mais il est toujours accompagné de quantités variables de sel de calcium, potassium, magnésium, carbonates, bicarbonates, chlorures... etc.



Tableau IV.1 : Analyses moyennes d'eau Albien et l'eau Cambrien [39].

	ALBIEN (mg/l)	CAMBRIEN (mg/l)
$(\text{HCO}_3)^-$	170	0
$\text{CO}_3^{2-}$	0	0
Cl-	420	210 000
$(\text{SO}_4)^{2-}$	600	0
$\text{Ca}^{2+}$	210	36 000
$\text{Mg}^{2+}$	70	6 500
$\text{Ba}^{2+}$	0	<b>800</b>
$\text{Sr}^{2+}$	0	970
$\text{Na}^+$	250	80 000
$\text{K}^+$	40	6 000
Fer total	0	5 500
pH	7.0	3.5
Densité à 25°C	1.00	1.230
Profondeur (m)	1050-1350	3300-3400

### IV.3. Etude de Cas

#### IV.3.1. Choix du puits

L'histogramme suivant représente les dépôts les plus fréquents dans le puits OL6 au champ HMD.

Suite aux résultats, nous constatons que le puits OL6 présente un pourcentage important des dépôts de sulfates de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ), pour cela une modeste étude et modélisation sur ce puits est faite dans le but de voir l'impacte de ces dépôts sur la production du puits et l'impacte du traitement.

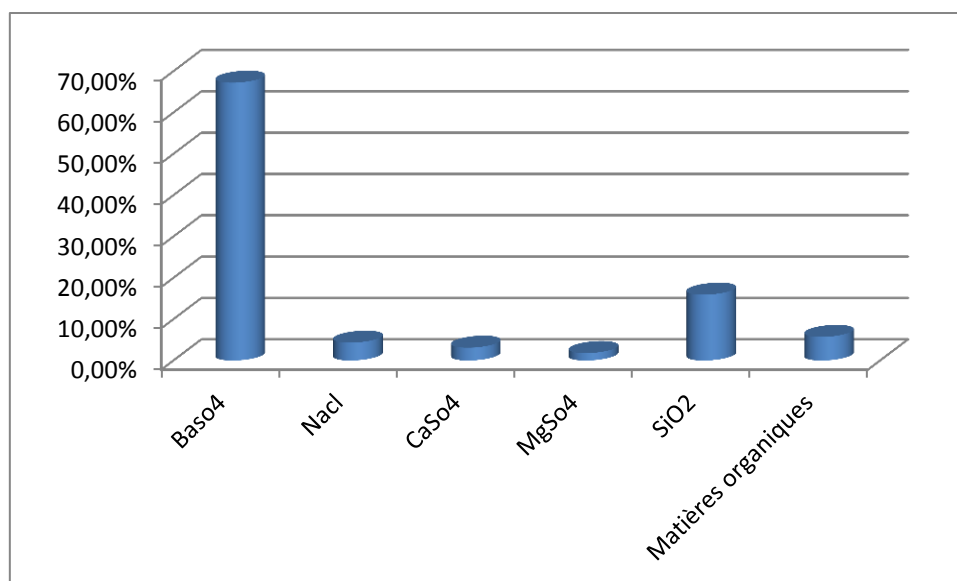


Figure IV.1 : Le pourcentage des dépôts minéraux du puits OL6.

### IV.3.2. Historique du puits

Le puits **OL6** est un puits producteur d'huile vertical foré en **15/09/2007** (date fin de forage) à une profondeur de 3550 m dans la zone **HZP** du champ de Hassi Messaoud [35].

Le graphe suivant représente l'historique de puits OL6 depuis le début de forage jusqu'à la fermeture de puits.

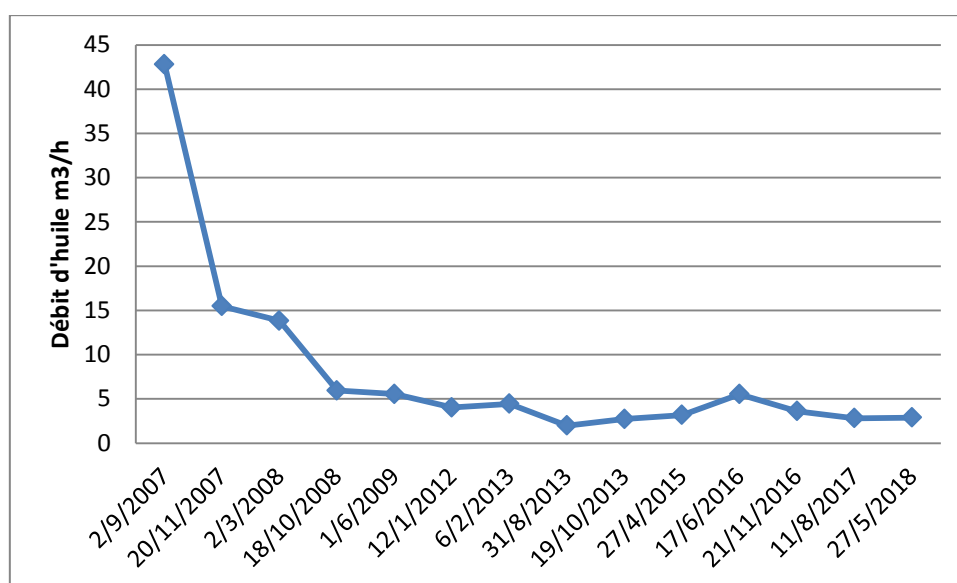


Figure IV.2 : L'historique du puits OL6.

### IV.3.3. Identification du problème de puits

Le puits OL6 est connu par les problèmes suivants :

- Des dépôts de sulfates de baryum ;
- Quelques dépôts organiques et de sels NaCl ;
- Production d'eau (WC très élevé) : à partir une monocouche à une cote de 3550m ;

Qui sont les causes des bouchages fréquents du tubing qui a engendré une chute majeure de la production du puits.

Plusieurs étapes ont été faites afin d'identifier ces problèmes et ses conséquences sur la production :

- Test de jaugeage ;
- Test de puits.

#### A. Résultat de test de jaugeage

Le but principal de ce test est de mesurer le débit de production, tout de même ce test nous a permis d'obtenir d'autres paramètres caractérisant de brut tels que le GOR, la température d'huile ainsi que la salinité de l'eau.

D'après les résultats de Jaugeage, On peut mentionner les interprétations suivantes :

- Une diminution excessive de débit de **42.8 m<sup>3</sup>/h** jusqu'au **2.36 m<sup>3</sup>/h** correspond à une chute de **40.44 m<sup>3</sup>/h** ce qui montre l'intensité de ce problème malgré la réalisation des traitements chimiques durant cette période. Ces traitements ont provoqué une légère amélioration de production.
- La variation des valeurs du GOR est directement proportionnelle aux valeurs de débit de production.
- Une augmentation du Water Cut jusqu'à 63%.

#### B. Les Dernières opérations

**Tableau IV.2 : Résultats des dernières opérations de puits OL6 [39].**

Date début	Date fin	Type
12/09/2007	15/09/2007	COMPLETION
03/05/2018	03/05/2018	WIRELINE
12/03/2011	11/04/2011	WORKOVER
24/05/2018	24/05/2018	NETTOYAGE FOND

**IV.3.4. Analyses et Modélisation des données de puits OL6****➤ Logiciel «PROSPER »**

C'est un programme d'optimisation et de modélisation de la plupart des configurations des puits dans l'industrie pétrolière et gazière. Il permet de concevoir les réseaux des canalisations utilisées dans l'industrie ainsi que leur exploitation.

L'utilisation du programme PROSPER est basée sur l'exploitation des données extérieures de production, Corrélations de PVT, de VLP (pour le calcul des pertes des écoulements et de pression dans le tubing) et IPR (apport de réservoir). Le logiciel PROSPER établit les prévisions de pression de réservoir et l'écoulement [2].

**➤ Les étapes de traitement par PROSPER**

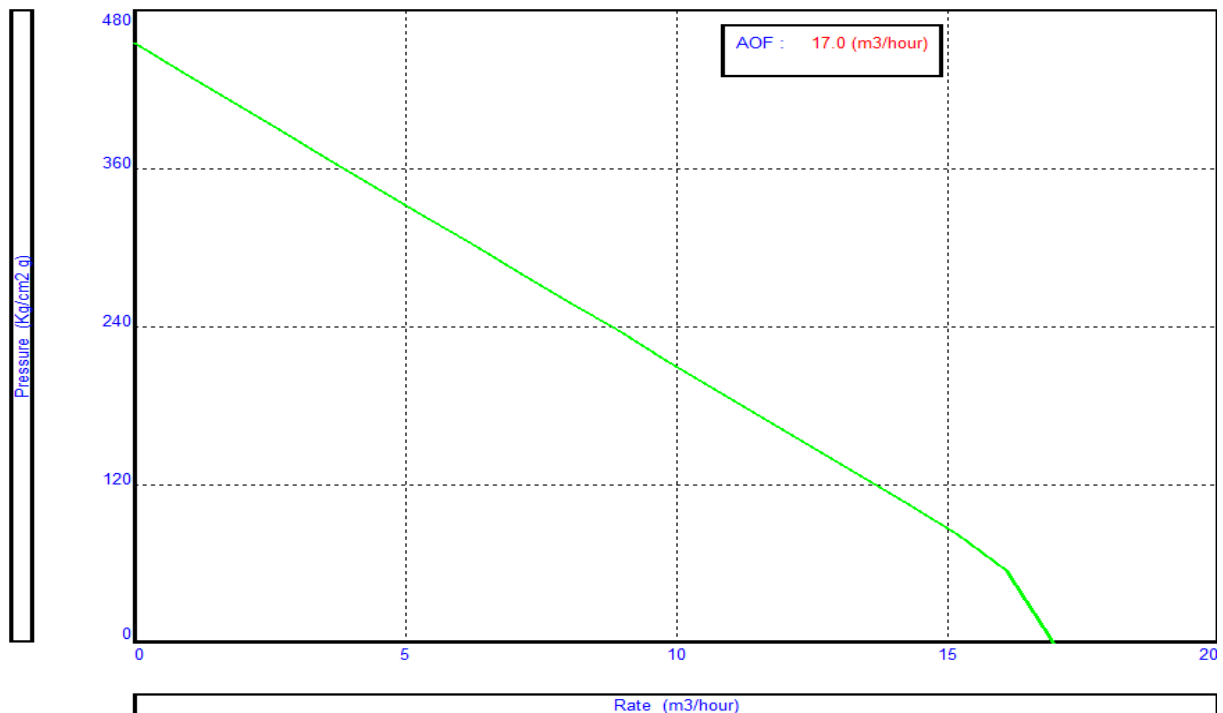
- Matche les data PVT ;
- Calcul IPR ;
- Ajuste l'indice de productivité IP ;
- Calcul des valeurs du débit jusqu'au débit optimum ;
- Tracer la courbe IPR final.

**➤ Résultats et commentaires**

D'après les analyses des données du puits OL6 par PROSPER, on a obtenu :

- Un indice de productivité qui égale à  $IP= 1.77$  ;
- un débit optimum de  $Q=3,84 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Et le graphe suivant représente le modèle (courbe IPR finale) du puits OL6 dans les conditions optimums :



**Figure IV.3 : La courbe IPR du puits OL6 après l'analyse et l'optimisation des données.**

#### **IV.3.5. Recommandation**

- ❖ Établir une bonne optimisation de débit d'AD32, car l'efficacité de ce dernier est instable et les dépôts de sulfates de baryum se forment même avec l'injection continue d'inhibiteur (chapitre V) ;
- ❖ Etablir une bonne optimisation de débit de dessalage et installer des pompes automatique pour assurer l'injection de la quantité suffisante d'AD32 ;
- ❖ Isoler la partie par laquelle l'eau de gisement débite par un « true patch ... » ;
- ❖ Forer un forage horizontal « short radius » pour éviter la production d'eau, les dépôts minéraux et améliorer la productivité.

---

# **Chapitre V**

## **L'étude et l'optimisation des paramètres opératoires d'inhibition**

## V.1. Introduction

La formation de dépôts sur les pipes de sub-surface (réservoir), est par conséquent déterminée par les formes de fluides constituées par les différentes phases présentes.

Les risques des dépôts découlent alors des variations de température consécutives au mélange et des réactions de double décomposition entre les ions apportés par les deux (02) types d'eau mélangées. Aux risques de précipitation de  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{CaSO}_4$  s'ajoutent alors les risques d'apparition de  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{BaSO}_4$  dans cette étude on se baser sur les dépôts de sulfates de baryum. Parmi les méthodes de protection contre la formation des dépôts c'est l'addition des produits chimiques appelés des inhibiteurs avec l'étude de ses efficacités, mécanisme d'inhibition et influence de la concentration et le pH sur l'inhibition.

## V.2. Le choix d'inhibiteur

Pour considérer une substance comme un inhibiteur de dépôt, il doit répondre aux exigences actuelles en matière d'environnement; c'est-à-dire il doit être :

- ✓ non toxique et biodégradables ;
- ✓ efficace à faible concentration ;
- ✓ prix supportable.

Dans ce sens, on va étudier un produit commercial utilisé comme inhibiteur des dépôts (AD32). (La formule chimique de ce produit est inconnue et n'est pas fournie par le fabricant).

## V.3. Techniques, méthodes et appareils de mesure

### V.3.1. Mesure de la température

La mesure de la température de l'eau et même de l'air sur le lieu du prélèvement de l'échantillon est une partie intégrante de l'analyse des eaux, car de cette température dépend la solubilité des gaz et la vitesse des réactions dans l'eau.

**Mode opératoire** : Plonger le thermomètre dans l'eau jusqu'à la hauteur de lecture et attendre jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante (environ 1 min).

### IV.3.2. Mesure du pH

**Mode opératoire** : Après avoir étalonné le pH-mètre avec la solution tampon et mesuré la température de l'échantillon, ajuster le régulateur de température sur les valeurs trouvées, plonger les deux électrodes dans l'échantillon et attendre jusqu'à ce que la valeur du pH se

stabilise. Le pH de l'échantillon considéré est directement lu sur l'appareil avec une précision de + 0,01.

## V.4. Déroulement d'essai

### V.4.1. Préparation de la solution mère

Les tests ont été effectués à l'aide de l'eau reconstituée au laboratoire en prenant comme référence les compositions des eaux d'injection et de gisement du HMD.

On prépare donc deux solutions mères avec des doses de  $\text{BaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  calculées à partir de leurs concentrations dans l'eau distillée comme suit :

- Une solution de  $\text{BaCl}_2$  de concentration 800 ppm (0,8g/l) (solution a);
- Une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de concentration 600 ppm (0,6 g/l) (solution b);

Le mélange des deux solutions se fait à des proportions égales (100ml/100ml) et sous l'effet de l'agitation d'une durée de 5 minutes, et on laisse la solution finale repose pendant 24 heures dans les conditions suivantes :

- Pression atmosphérique;
- pH neutre;

Une partie des tests sera réalisée à température ambiante ( $26^\circ\text{C}$ ), et l'autre partie à une température de  $90^\circ\text{C}$  (température du réservoir), avec l'addition des différentes concentrations d'inhibiteurs et une variation de la valeur de pH.

### V.4.2. L'addition de différentes concentrations d'inhibiteur à l'échantillon

Dans un bêcher on procède au mélange de 100 ml de solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  avec 100 ml de solution de  $\text{BaCl}_2$  avec addition de différentes doses d'inhibiteurs (100, 150, 200, 250 et 300 ppm). Et continue l'agitation pendant 5 minutes, et on laisse la solution finale repose pendant 24heurs.

L'inhibiteur de dépôts utilisé est: **AD32** (produit commercial).



Figure V.1 : l'addition d'inhibiteur à l'échantillon.



**V.4.3. Filtration, séchage et pesée des dépôts :**

- La filtration est effectuée avec des filtres millipore de diamètre des pores de 0,250 $\mu$ m ;
- Séchage dans une étuve à 110°C pendant 30 minutes ;
- La pesée des dépôts formés après séchage et refroidissement dans un dessiccateur à l'aide d'une balance électronique de précision à + 0.001 g ;
- Noter les résultats des mesures après chaque essai.

**Calcul du taux d'inhibition (R%)**

Le taux d'inhibition est calculé par la relation suivante:

$$R\% = (P_o - P)/P_o$$

P<sub>o</sub>: Le poids de sulfate de baryum en absence de l'inhibiteur;

P : Le poids de sulfate de baryum en présence de l'inhibiteur.

**V.4.4. Expression des résultats**

Après mesure du poids du dépôt formé après chaque essai on trace les courbes suivantes :

- ✓ Variation de taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur utilisé et pH de la solution à 26°C;
- ✓ Variation de taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur utilisé et le pH de la solution à 90°C ;

**V.5. l'étude de l'efficacité d'inhibition par l'AD32**

Afin d'étudier l'efficacité de l'inhibition des dépôts de sulfates de baryum, on a réalisé des plusieurs essai dans différentes conditions d'où :

- Le pH de la solution variant à chaque essai dont l'intervalle est [5 – 9] ;
- La concentration de l'inhibiteur est variée à chaque essai dont le plus faible jusqu'au plus forte (100, 150, 200, 250, 300).

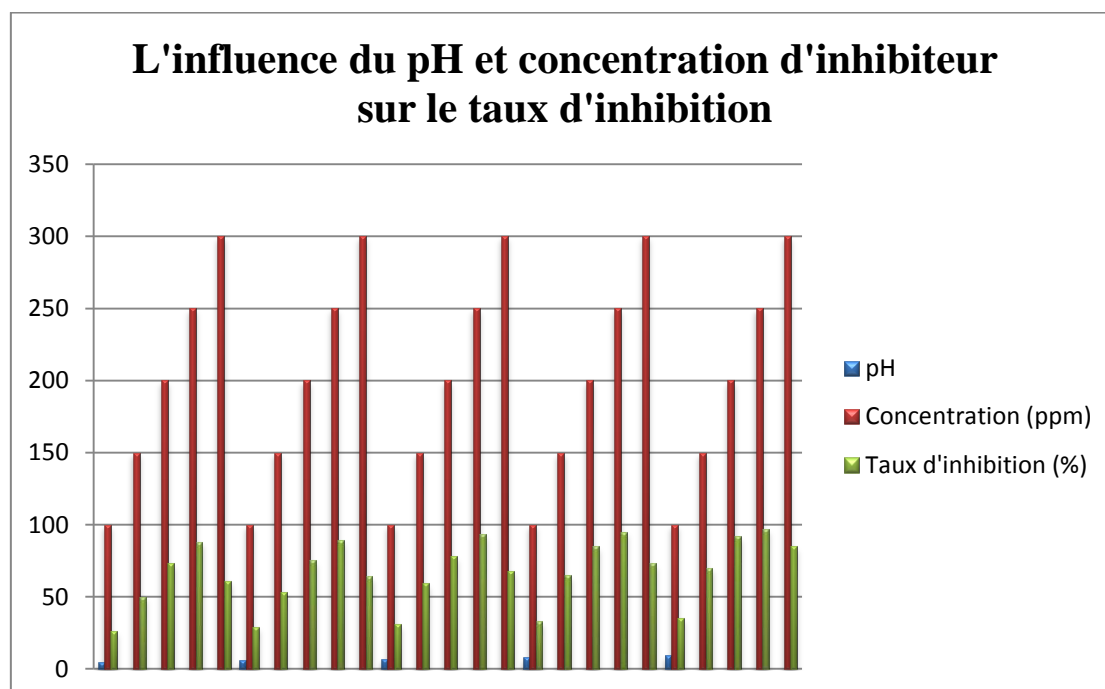
**a/ A la température ambiante (26°C)****➤ Résultats et interprétation**

Le tableau (V.1) suivant représente les résultats du taux d'inhibition en fonction du pH et concentration :

**Tableau V.1: l'influence du pH et concentration d'inhibiteur sur le taux d'inhibition à 26°C.**

concentration (ppm) / pH	100	150	200	250	300
5	26%	50%	73%	88%	61%
6	29%	53%	75%	89%	64%
7	31%	59%	78%	93%	68%
8	33%	65%	85%	95%	73%
9	35%	70%	92%	97%	85%

Le graphe suivant exprime les résultats de tableau (V.1) et l'efficacité de l'inhibition en fonction de pH et de concentration :



**Figure V.2 : l'influence du pH et Concentration sur le taux d'inhibition à 26°C.**

➤ **Discussion de résultats**

Les résultats obtenus montrent que l'addition de l'inhibiteur diminue le poids précipité du dépôt, cette diminution continue progressivement avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et le pH.

Cette diminution du poids de BaSO<sub>4</sub> formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles.

**b/ A la température de réservoir (90°C)**

➤ **Résultats et interprétation**

Le tableau suivant représente les résultats du taux d'inhibition en fonction du pH et concentration :

**Tableau V.2: l'influence du pH et concentration d'inhibiteur sur le taux d'inhibition à 90°C.**

concentration (ppm) / pH	100	150	200	250	300
5	21%	41%	85%	93%	79%
6	19%	36%	82%	87%	78%
7	16%	30%	80%	85%	77%
8	15%	28%	79%	84%	74%
9	15%	28%	79%	84%	74%

Le graphe suivant exprime les résultats de tableau (V.2) et l'efficacité de l'inhibition en fonction de pH et de concentration :

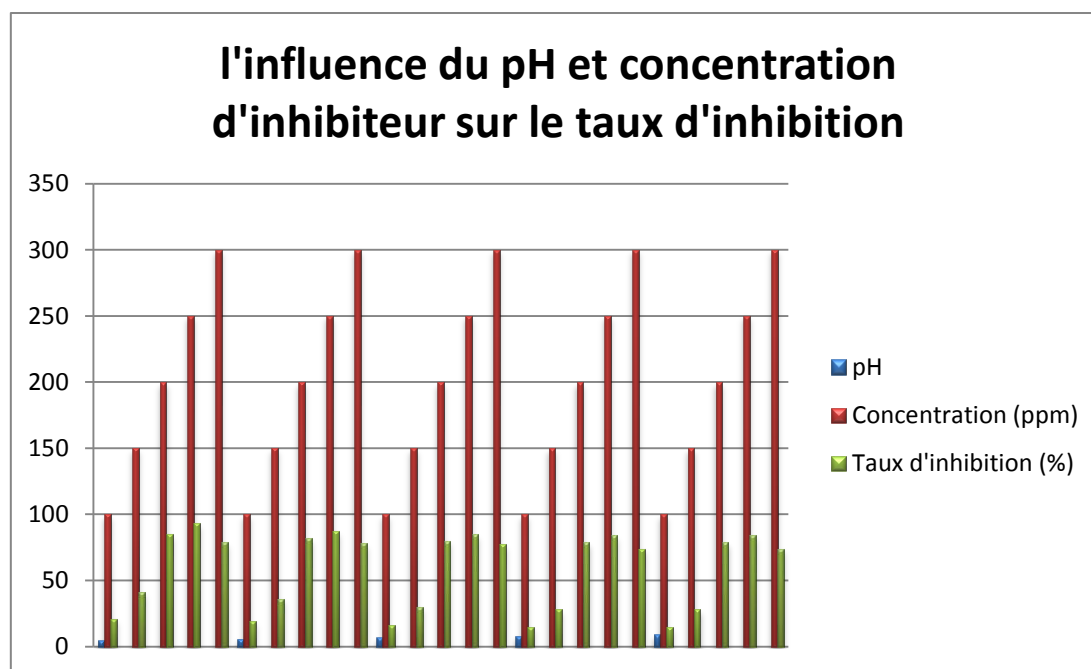


Figure V.3 : l'influence du pH et Concentration sur le taux d'inhibition à 90°C.

#### ➤ Discussion de résultats

Les résultats montrent que l'efficacité d'inhibition augmente progressivement avec l'augmentation de la température et la concentration d'inhibiteur et la diminution du pH de solution.

Les résultats expérimentaux confirment que la solubilité des dépôts de sulfates de baryum augmente avec l'augmentation de température et la diminution du pH.

### V.6. l'optimisation des paramètres opératoires d'inhibition

En recherche et développement, souvent la moitié des ressources est utilisée pour résoudre des problèmes d'optimisation. Avec l'augmentation rapide du coût des expériences, il est essentiel que l'optimisation puisse être faite avec le moins possible d'expériences. Ceci est une des raisons importantes pour lesquelles il faut utiliser les plans d'expériences.

Les plans d'expériences constituent la meilleure approche pour organiser un travail expérimental. Ils permettent de sélectionner un ensemble varié et représentatif d'expériences dans lequel tous les facteurs sont indépendants les uns des autres même si l'expérimentateur les fait varier d'une façon simultanée. Le résultat est un modèle prédictif indiquant les importances des facteurs et de leurs interactions. Ce modèle peut être résumé sous la forme de graphiques de contours ou surface de réponse mettant en évidence la combinaison optimale des niveaux des facteurs.

**MODDE** (**m**odeling and **d**esign) est un logiciel fonctionnant sous Windows permettant de définir des plans d'expériences, de les analyser et de les optimiser, le tout dans un unique produit convivial. Le logiciel est conçu pour les techniciens et les ingénieurs de tous les secteurs de l'industrie [40].

Les deux principales utilisations possibles de logiciel MODDE 6.0 par la méthode des plans d'expérience (MPE) sont :

➤ **La technique du screening**

Parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, cet outil permet de déterminer ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs).

➤ **La méthodologie de la surface de réponse (RSM)**

RSM est un ensemble de techniques mathématiques et statistiques utiles pour la conception des expériences, l'élaboration de modèles et d'évaluer les effets des variables dans lequel une réponse est influencée par plusieurs variables et l'objectif est d'optimiser cette réponse [41].

RSM fournit également un modèle expérimental qui prédit la corrélation et l'interaction entre un ensemble de variables expérimentales et les résultats observés, et fournit ensuite des conditions optimisées [42].

Les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs, cette étude est davantage quantitative. L'objectif de cette investigation est de rapprocher la réponse par un polynôme quadratique (modèle) afin de:

- Comprendre plus en détail comment les facteurs influencent la réponse.
- Faire des prédictions, d'optimiser ou de trouver une région de fonctionnement.

Les supports MODDE utilisés pour RSM sont : Trois-niveau factoriel complet, composite central, (CCC et CCF), Box Behnken et modèle D-optimal [40].

Dans la présente étude, La conception expérimentale a été réalisée en utilisant le logiciel MODDE 6,0 (Umetrics) avec une centrale composite face (CCF).

### V.6.1. Méthodologie expérimentale

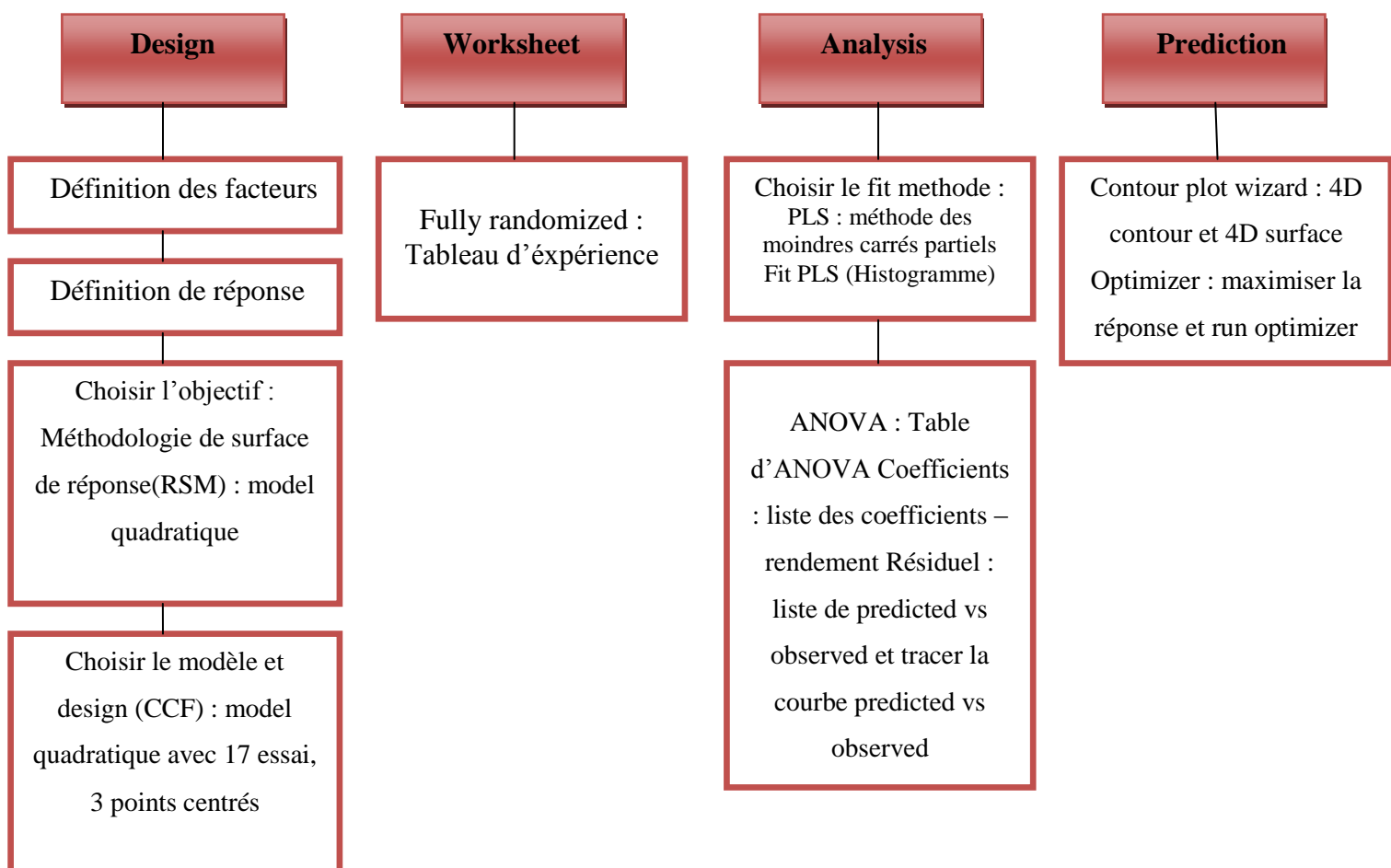
La démarche adoptée dans ce travail est basée sur la planification des expériences. Le recours à cette méthode des plans d'expériences permet d'optimiser les paramètres opératoires (*pH*, *concentration d'AD32*) pour atteindre une efficacité maximale, avec un minimum d'essais et un maximum de crédibilité.

Compte tenu de l'objectif visé par cette étude, à savoir la détermination des effets des deux facteurs, la stratégie de planification expérimentale la plus adéquate repose sur *une méthodologie PLS* : méthode des moindres carrés partiels), par un modèle de 2eme ordre tenant compte de toutes les interactions entre les facteurs.

### V.6.2. Le cycle expérimental

Le cycle expérimental détaillé pour l'optimisation des paramètres opératoires de l'étude de l'efficacité d'inhibition de l'inhibiteur AD32 par le design MODDE 6.0 a été résumé sur l'organigramme suivant :

#### ✚ L'organigramme de l'optimisation



### V.6.3. Définition de la réponse et des facteurs

**Y** : la réponse du système c'est Le taux d'inhibition ;

**X1** : correspond au pH de processus variant dans le domaine [5 - 9] ;

**X2** : correspond à la concentration d'AD32 dans l'intervalle [100-300] ;

L'efficacité de l'inhibition est calculée comme suite :

$$EF = \frac{P_0 - P_1}{P_0} * 100 (\%) \dots \dots \dots (1)$$

**Avec :**

**EF**: l'efficacité d'inhibition ;

**P0** : le poids de précipité (BaSo4) sans l'ajout de l'inhibiteur (AD32) ;

**P1**: le poids de précipité (BaSo4) après l'ajout de l'inhibiteur(AD32) ;

Le nombre d'expériences a été calculé en basant sur la formule ci-dessous :

$$N = 2^n + 2n + nc \dots \dots \dots (2)$$

**Où :**

**n** : le nombre de facteurs;

**nc** : le point central des essais de répétition.

Le modèle de corrélation de chacune de valeur de réponse et des facteurs expérimentaux de X1 et de X2 été dérivés en utilisant un polynôme quadratique, comme typiquement montré dans l'équation suivante :

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{i=1}^n a_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \underset{i < j}{a_{ij} x_i x_j} \dots \dots \dots (3)$$

**Où :**

**Y** : le taux d'inhibition ;

**a0** : la limite excentrée ;

**ai** : l'effet principal du premier ordre ;

**aii** : l'effet principal du second degré ;

**aij** : l'effet d'interaction ;

**Xi** et **Xj** : les codes expérimentaux de facteur.

✚ Le tableau (V.3), représente les différents variables, codes et niveaux utilisées dans l'étude expérimentale avec le logiciel MODDE 6.0 :

**Tableau V.3 : les différents variables, codes et niveaux utilisées dans l'étude expérimentale.**

Facteurs	Codes	Niveaux		
		-1	0	1
<i>pH</i>	X1	5	7	9
<i>Concentration (ppm)</i>	X2	100	200	300

#### V.6.4. Établissement et analyse de modèle

La réponse de chaque expérience en termes de l'efficacité d'inhibition est rapportée dans le tableau (V.4), le modèle RSM a été employé comme modèle expérimental et statiquement une équation polynômiale du second degré a été adaptée pour donner la relation entre réponse-variable.

##### a) Optimisation des paramètres sur le taux d'inhibition des BaSO<sub>4</sub> par AD32 à 26°C

**Tableau V.4 : la conception de la matrice avec MODDE 6.0 pour les variables et la réponse observée pour l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26°C.**

N° d'essai	Variables		Taux d'inhibition (%) (réponse)
	pH	Concentration (ppm)	
<b>1</b>	5	100	26
<b>2</b>	9	100	35
<b>3</b>	5	300	61
<b>4</b>	9	300	85
<b>5</b>	5	200	73
<b>6</b>	9	200	92
<b>7</b>	7	100	31
<b>8</b>	7	300	68
<b>9</b>	7	200	78
<b>10</b>	7	200	78
<b>11</b>	7	200	78



- L'analyse d'ANOVA pour le modèle quadratique de l'efficacité d'inhibition est indiquée au tableau (V.5), on constate que le modèle est considéré comme statistiquement significatif avec P est de 0.000 pour l'équation de régression ( $P \leq 0.05$ ).

**Tableau V.5: l'analyse de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique pour l'inhibition des dépôts BaSO<sub>4</sub> par AD32 à 26°C.**

Efficacité d'inhibition	DF	SS	MS	F	P	SD
<b>Total</b>	10	44393	44393.3			
<b>Constante</b>	1	39312.9	39312.9			
<b>Total corrigé</b>	9	5080.1	564.455			23.7583
<b>Régression</b>	5	5064.08	1012.82	252.909	<b>0.000</b>	31.8148
<b>Résiduel</b>	4	16.0186	4.00466			2.00116
<b>Manque d'ajustement</b>	3	16.0186	5.33955			2.31075
<b>Erreur pur</b>	1	0	0			

- Le tableau (V.6) montre la signification des variables de processus qui est basée sur la valeur de **P**, avec une valeur plus grande que **0,05** indiquant le paramètre est non significatif (négligeable), le test de signification de l'équation de régression montre que les effets des facteurs X1, X2 sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 sont significative avec l'effet de l'interaction de X1<sup>2</sup> alors que les effets de X2<sup>2</sup>, X1X2, ne sont pas significatifs.

- Le coefficient de corrélation **R<sup>2</sup>** est de **0,997** et Le coefficient de prédiction **Q<sup>2</sup>** est de **0.779** ; Une valeur pour **R<sup>2</sup><sub>adj</sub>** est de **0.993** (voir Annexe 3).

**R<sup>2</sup><sub>adj</sub>**: La fraction de la variation de la réponse expliquée par le modèle ajusté.

Tableau V.6 : la variance d'analyse pour les paramètres de signification de modèle quadratique pour l'efficacité de l'inhibition d'AD32 à 26 °C.

Efficacité	Coef.SC	Erreur Standard	P	Coef. Int (±)
Constante	78.4108	1.19593	3.2418e <sup>-0.07</sup>	3.32044
X1	7.15581	0.667055	0.00042797	1.85205
X2	16.7886	0.667055	1.47972e <sup>-0.05</sup>	1.85205
X1 <sup>2</sup>	2.06832	0.873381	<b>0.0769735</b>	2.42491
X2 <sup>2</sup>	-19.5248	0.873381	2.37055e <sup>-0.05</sup>	2.42491
X1X2	2.52809	0.667055	0.0192701	1.85205

Figure (V.4) présente l'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26°C.

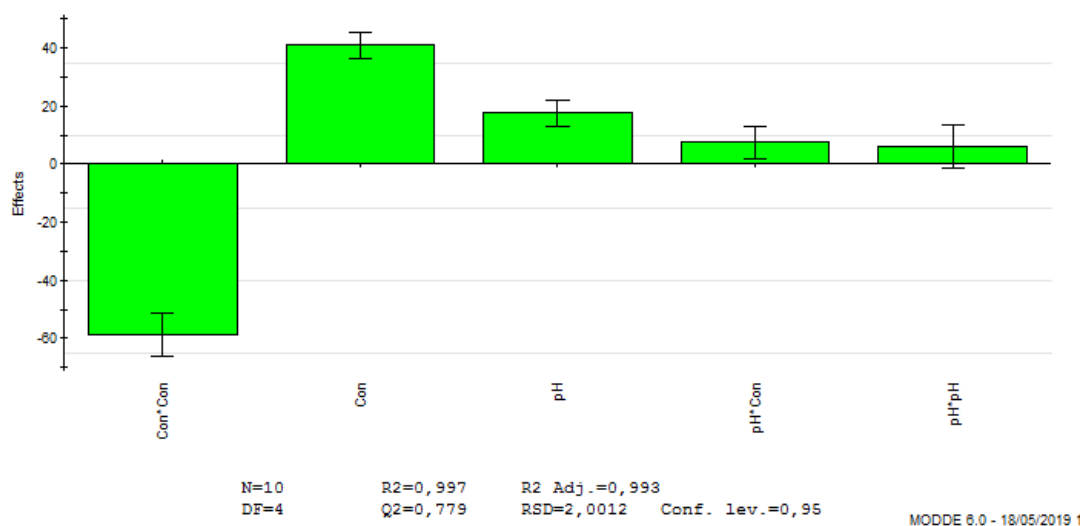


Figure V.4 : L'effet des coefficients sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26°C.

La signification des variables de L'expérience est basée sur les résultats expérimentaux énumérés ci-dessus et une expression empirique proposée par le logiciel est donnée comme suit:

$$Y = 78.4108 + 7.1558X_1 + 16.7886X_2 - 19.248X_2^2 + 2.52809X_1X_2$$

- ✚ La Figure (V.5) montre l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 26 °C expérimentale vs prédictee et indique l'adéquation du modèle, les données expérimentales sont en accord étroit avec l'équation du modèle.

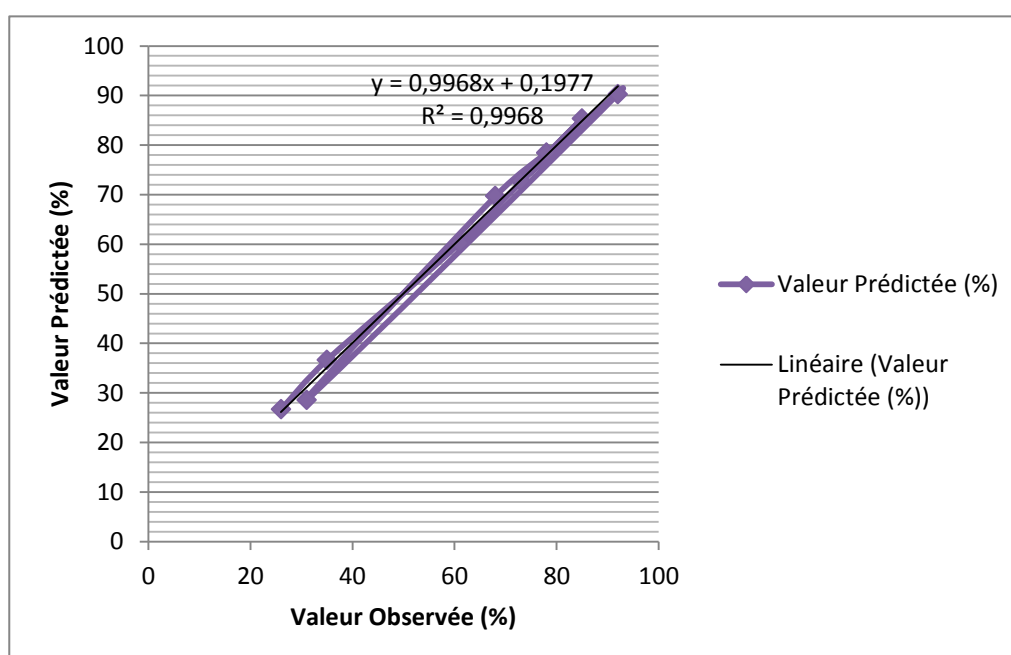


Figure V.5 : L'efficacité d'inhibition prédictee Vs expérimentale d'AD32 à 26°C.

#### V.6.4.1. Analyse des surfaces de réponse et des contours à 26°C

La découpe bidimensionnelle et tridimensionnelles de surface de réponse sont construites en employant le logiciel statistique pour illustrer les effets d'interaction des facteurs choisis sur la taux d'inhibition et finalement de trouver les paramètres optimaux pour l'inhibition des dépôts de sulfates de baryum, l'influence de variables sur l'efficacité d'inhibition est donnée ci-dessous:

L'effet de pH de la solution et la concentration d'AD32 a été analysé, le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'AD32 et de pH.

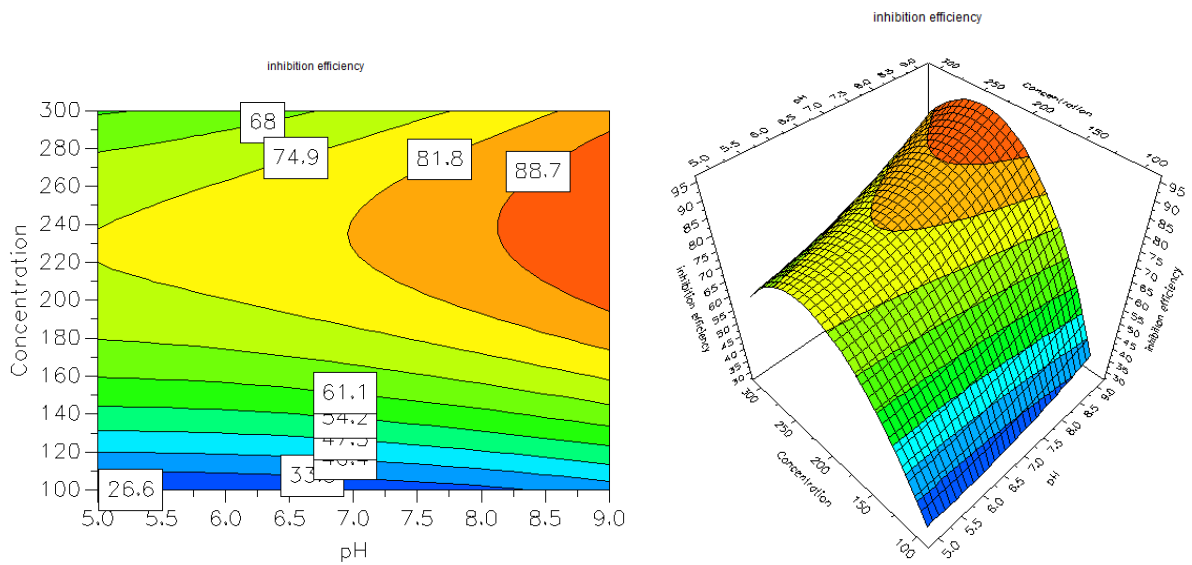


Figure V.6 : La découpe bidimensionnelle et tridimensionnelle de surface de réponse de l'efficacité d'inhibition d'AD32 (effet de pH et la concentration d'AD32) à 26 °C.

**✚ Résultat de l'étude d'optimisation**

Les conditions optimales obtenues par le logiciel MODDE 0.6 sont affichées sur le tableau (V.7) suivant :

**Tableau V.7 : Les paramètres optimums de l'efficacité d'inhibition à 26°C.**

Taux d'inhibition (%)		pH	Concentration (ppm)
Expérimental	Prédicé		
95.18	95.3392	9	241.492

b) Optimisation des paramètres sur le taux d'inhibition des BaSO<sub>4</sub> par AD32 à 90°C

Tableau V.8 : la conception de la matrice avec MODDE 6.0 pour les variables et la réponse observée pour l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 90°C.

N° d'essai	Variables		Taux d'inhibition (%) (réponse)
	pH	Concentration (ppm)	
1	5	100	21
2	9	100	15
3	5	300	79
4	9	300	74
5	5	200	85
6	9	200	79
7	7	100	16
8	7	300	77
9	7	200	80
10	7	200	80
11	7	200	80

✚ L'analyse d'ANOVA pour le modèle quadratique de l'efficacité d'inhibition est indiquée au tableau (V.9); on constate que le modèle est considéré comme statistiquement significatif avec P est de 0.000 pour l'équation de régression ( $P \leq 0.05$ ).

**Tableau V.9: L'analyse de variance (ANOVA) pour le modèle quadratique pour l'inhibition des dépôts Ba SO<sub>4</sub> par AD32 à 90°C.**

<b>Efficacité d'inhibition</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>P</b>	<b>SD</b>
<b>Total</b>	10	44834	4483.4			
<b>Constante</b>	1	36723.6	36723.6			
<b>Total corrigé</b>	9	8105.97	901.156			30.0193
<b>Régression</b>	5	8105.97	1621.19	1462.81	<b>0.000</b>	40.2641
<b>Résiduel</b>	4	4.4331	1.10828			1.05275
<b>Manque d'ajustement</b>	3	4.4331	1.4777			1.21561
<b>Erreur pur</b>	1	0	0			

✚ Le tableau (V.10) montre la signification des variables de processus qui est basée sur la valeur de **P**, avec une valeur plus grande que **0,05** indiquant le paramètre est non significatif (négligeable), le test de signification de l'équation de régression montre que les effets des facteurs X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 sont significative avec l'effet de l'interaction de X<sub>1</sub>X<sub>2</sub> alors que les effets de X<sub>1</sub><sup>2</sup>, X<sub>2</sub><sup>2</sup> ne sont pas significatifs.

Tableau V.10 : la variance d'analyse pour les paramètres de signification de modèle quadratique pour l'efficacité de l'inhibition d'AD32 à 90 °C.

Efficacité	Coef.SC	Erreur Standard	P	Coef. Int (±)
Constante	80.089	0.629137	2.28383e <sup>-008</sup>	1.74677
X1	-2.33428	0.350916	0.00265215	0.974304
X2	24.4413	0.350916	2.54609e <sup>-007</sup>	0.974304
X1 <sup>2</sup>	0.735273	0.459457	<b>0.184782</b>	1.27566
X2 <sup>2</sup>	-22.3897	0.459457	1.06101e <sup>-006</sup>	1.27566
X1X2	0.168171	0.350916	<b>0.656796</b>	0.974304

Figure (V.7) présente l'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 90°C.

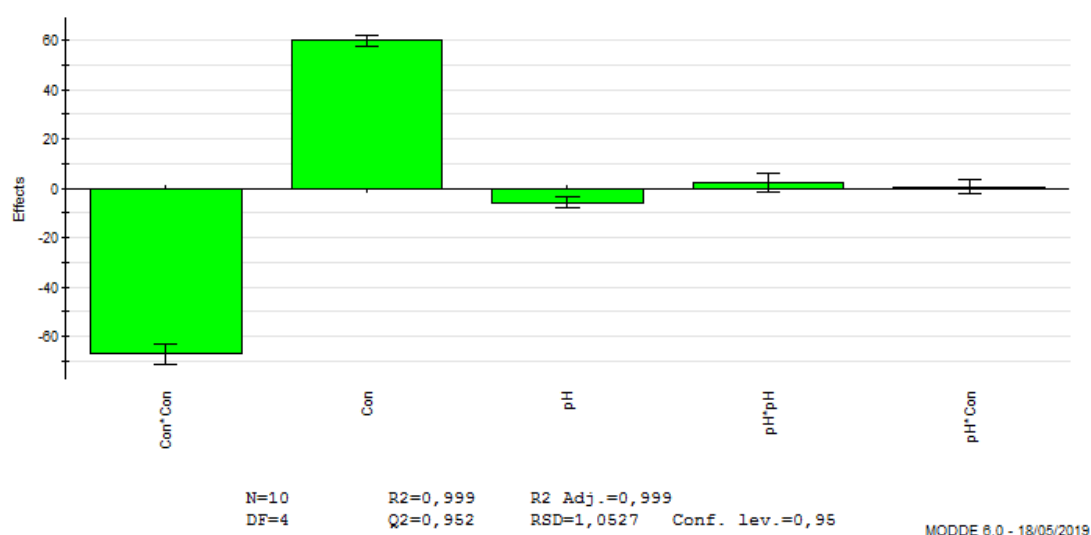
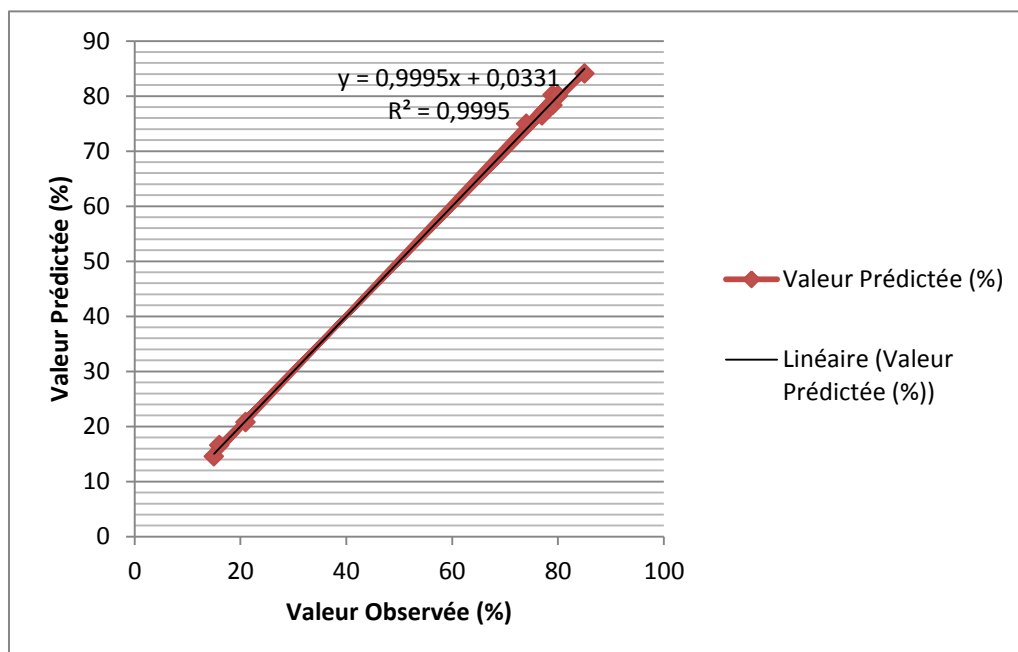


Figure V.7 : L'effet des coefficients sur l'efficacité d'inhibition d'AD32 à 90°C.

La signification des variables de processus est basée sur les résultats expérimentaux énumérés ci-dessus et une expression empirique proposée par le logiciel est donnée comme suit:

$$Y = 80.089 - 2.3342X_1 + 24.44 X_2 - 22.3897X_2^2$$

- ✚ La Figure (V.8) montre l'efficacité d'inhibition d'AD32 expérimentale vs prédictee et indique l'adéquation du modèle, les données expérimentales sont en accord étroit avec l'équation du modèle.



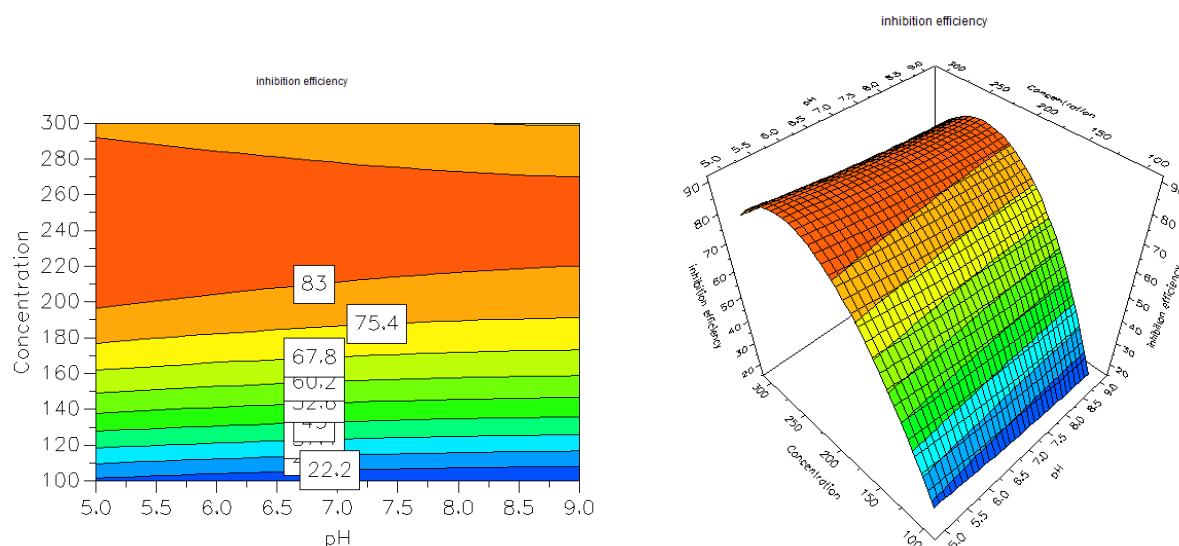
**Figure V.8 : L'efficacité d'inhibition prédictee Vs expérimentale d'AD32 à 90°C.**

#### V.6.4.2. Analyse des surfaces de réponse et des contours à 90°C

La découpe bidimensionnelle et tridimensionnelles de surface de réponse sont construites en employant le logiciel statistique pour illustrer les effets d'interaction des facteurs choisis sur la taux d'inhibition et finalement de trouver les paramètres optimaux pour l'inhibition des dépôts de sulfates de baryum, l'influence de variables sur l'efficacité d'inhibition est donnée ci-dessous:

L'effet de pH de la solution et la concentration d'AD32 a été analysé, le taux d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'AD32 et la diminution de pH.





**Figure V.9 : La découpe bidimensionnelle et tridimensionnelle de surface de réponse de l'efficacité d'inhibition d'AD32 (effet de pH et la concentration d'AD32) à 90 °C.**

**✚ Résultat de l'étude d'optimisation**

Les conditions optimales obtenues par le logiciel MODDE 0.6 sont affichées sur le tableau (V.11) suivant :

**Tableau V.11 : Les paramètres optimums de l'efficacité d'inhibition à 90°C.**

Taux d'inhibition (%)		pH	Concentration (ppm)
Expérimental	Prédicé		
90.25	90.6066	5	244.617

- ✚ Basé sur les données expérimentales ci-dessus la conception est employée pour optimiser le pH de milieu et la concentration d'AD32 ajouté et les résultats sont présentés dans les tableaux précédents.
- ✚ Afin de valider les conditions optimisées, les expériences ont été répétées à la plus proche possible condition expérimentale et les résultats ont été jugés en accord étroit avec les valeurs optimisées.

## V.7. Traitement de l'eau d'injection par les nanosphères de carbone

### V.7.1. Synthèse des Nansphères de carbone

Les CNS ont été préparés par le condensat de gaz naturel sous pression atmosphérique (1 atm) en présence de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et à une température de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  en utilisant  $\text{N}_2$  comme gaz porteur. Le produit de CNS a été lavé et traité par le toluène pour éliminer les polyaromatiques et les impuretés solubles.

Les nanosphères résultantes ont été ensuite activés comme suit: 500 mg de l'échantillon solide a été chauffé à reflux pendant 2 h dans 100 ml de ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}$ ) à  $115\text{ }^\circ\text{C}$ . La solution a été ensuite refroidi à la température ambiante, les CNS ont été filtré et lavé avec de l'eau distillée. La structure est confirmée par MEB et XRF.

### V.7.2. Adsorption des ions $\text{SO}_4^{2-}$ dans l'eau par CNS

Le traitement de l'eau (eau distillée avec une concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est **600 ppm** avec  $\text{pH}=5$ ) par adsorption a été réalisé comme il est indiqué dans le dispositif (Figure V.10) avec un débit de l'eau **2ml/min**, à pression atmosphérique et température ambiante. Chaque expérience augmentant la quantité de l'adsorbant à partir de: 0.1 g ; 0.2 g ; 0.3 g ; 0.4 g ; 0.5 g. Le solide est ensuite filtré pour sa caractérisation (XRF).

On prend le filtrat et on l'ajoute la solution de  $\text{BaCl}_2$  goutte à goutte avec agitation pendant 5 min, puis on filtre la solution et on pèse le dépôt après séchage à  $110\text{ }^\circ\text{C}$ .



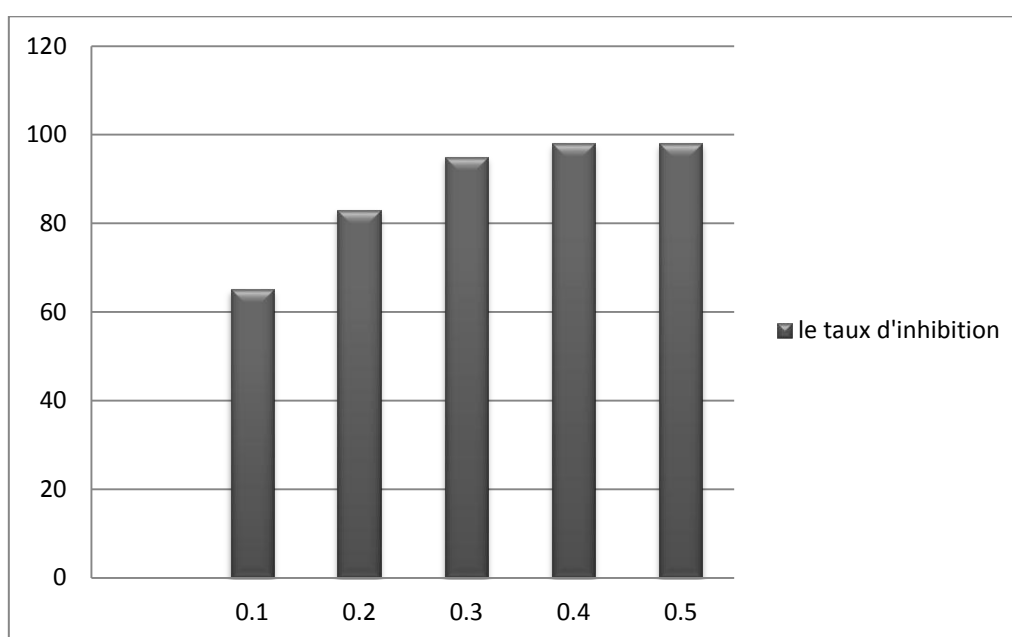
Figure V.10 : Traitement de l'eau d'injection par les nanosphères de carbone.

Les résultats obtenus (taux d'inhibition) sont illustrés dans le tableau suivant :

**Tableau V.12 : Variation du taux d'inhibition en fonction de la quantité des nanosphères de carbone à pH = 5.**

La masse d'adsorbant (g)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Le taux d'inhibition (%)	65	83	95	98	98

Ces résultats sont représentés par le graphe suivant :



**Figure V.11 :L'influence de la quantité d'adsorbant (les nanosphères de carbone) sur le taux d'inhibition.**

#### **Discussion des résultats**

La quantité des dépôts de BaSO<sub>4</sub> (après calcul de taux d'inhibition) indique qu'il y a une diminution des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans le filtrat, ces ions ont été adsorbés par les nanosphères de carbone.

Le taux d'inhibition augmente avec une augmentation de la quantité de l'adsorbant de 0.1 à 0.5 g. Pour 0.3 g de l'adsorbant, l'élimination de soufre supplémentaire est devenue faible puis l'efficacité d'élimination est devenue presque constante pour la suppression du soufre par NSC.

L'augmentation de l'adsorption avec la dose de NSC peut être attribuée à la disponibilité d'une plus grande aire de surface en plus de sites d'adsorption. Plus de 0.4 g (avec un taux d'inhibition 98% après l'ajout de BaCl<sub>2</sub>), la surface des NSC devient saturée, Avec une augmentation de la masse des NSC, l'élimination du soufre augmente en raison de l'augmentation de l'adsorption des ions sulfates.

### V.7.3. Caractérisation de l'adsorbant :

L'adsorbant (NSC) activé a été caractérisé par MEB/EDX et  $\mu$ XRF avant et après l'adsorption.

#### V.7.3.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique est largement utilisée pour les études morphologiques, elle donne la composition de diamètre, la forme et la composition chimique des matériaux CS. C'est une technique basée sur le principe des interactions électrons –matière à analyser. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules.

Le MEB utilisé est de marque FEI (Département Microanalyses de l'INCC-GN), modèle QUANTA 600, permet l'observation à haute résolution dans des conditions dites environnementales (mode ESEM) avec une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar, les analyses ont été utilisées avec une énergie variant entre 1 KeV et 5 KeV.

La Figure (V.12) montre l'image de MEB de la morphologie typique des structures de carbone, comprenant des nanosphères après l'activation. Les particules semblent à agglomérer les uns aux autres comme une forme de sphère à un diamètre inférieur à 500 nm avec des pores bien déterminés.

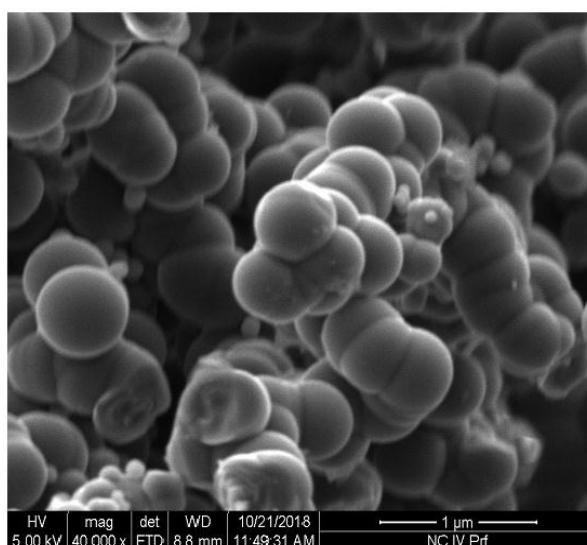


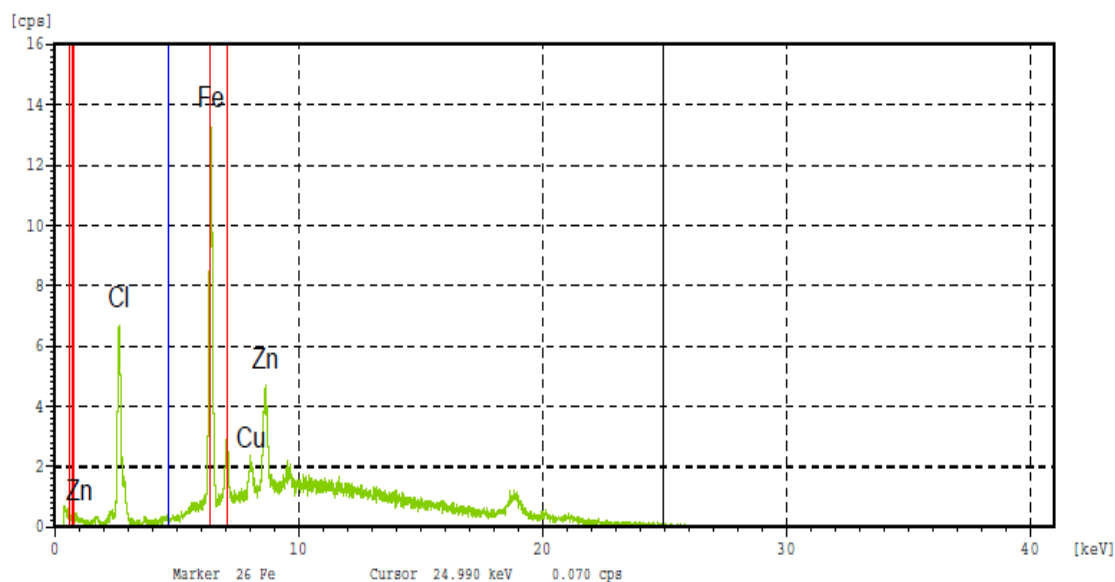
Figure V.12 : Microscopie électronique à balayage de CNS<sub>s</sub>.

### V.7.3.2. Analyse de micro fluorescence à rayons X ( $\mu$ XRF) avant et après l'adsorption

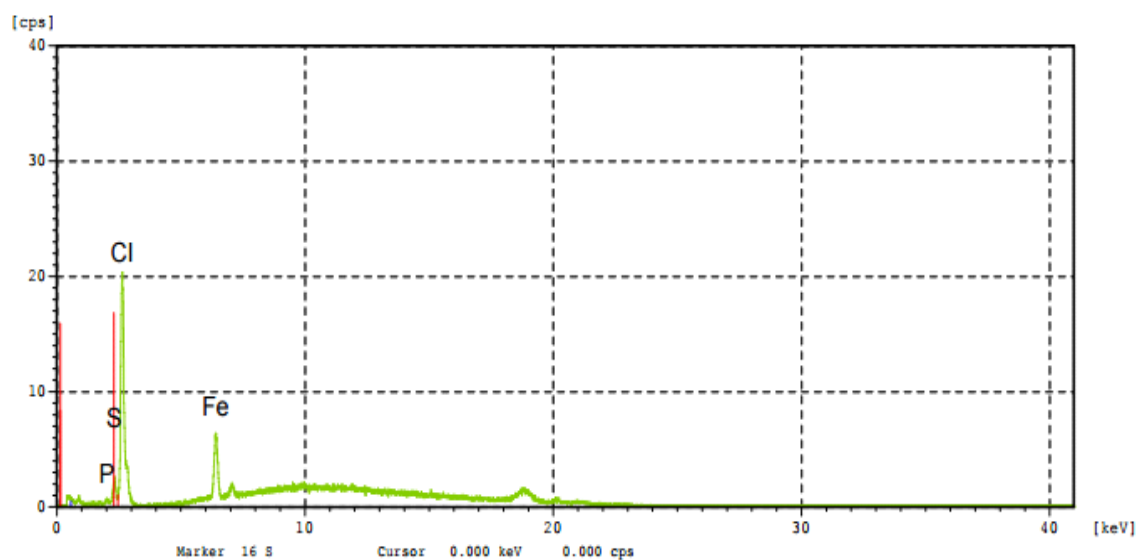
La micro fluorescence à rayons X ( $\mu$ XRF) est une technique d'analyse élémentaire non destructive, qualitative et/ou quantitative qui s'applique sur des échantillons solides, liquides ou gazeux. Cependant, la limitation analytique de la XRF se résume à son incapacité à détecter les éléments légers (faible numéro atomique) : les mesures de l'hydrogène (H), du Lithium (Li), et du Béryllium (Be) sont impossibles, celles du Bore (B), du Carbone (C), de l'Azote (N), de l'Oxygène (O) et du Fluore (F) sont très délicates.

La  $\mu$ XRF utilisée est de marque HORIBA (Département Examen Véhicules de l'INCC-GN), modèle XGT 5000, doté d'une source des rayons X en Rhodium. Les analyses ont été réalisées avec une tension de 30 KV et un courant de 0,8 à 1 Ma.

La micro fluorescence à rayons X (Figure V.13 et V.14) montre que les nanosphères de carbone contenant des impuretés tels que : Fe, Cl, Zn et Cu, Aucun autre atome tel que le soufre a été détectée. la température de la réaction de synthèse est de 900°C à cette température le soufre s'évapore, après le procédé d'adsorption, le NSC a été analysé par XRF, cette technique nous a permis de constater une adsorption de soufre par NSC avec une concentration de 3.96 %. D'après ces résultats les NSC peuvent utiliser comme un bon adsorbant des ions  $SO_4^{2-}$  qui existe dans l'eau.



**Figure V.13 : Spectres de fluorescence à rayons X des nanosphères de carbone avant l'adsorption.**



**Figure V.14 : Spectres de fluorescence à rayons X des nanosphères de carbone après adsorption.**

---

## CONCLUSION GENERALE

Le dépôt de sulfate de Baryum constitue un problème difficile à gérer par les industriels du pétrole qui utilisent la récupération par injection d'eau. Toutes les techniques utilisées au laboratoire pour régler ce problème ont rencontrés des limites d'utilisations à causes des conditions thermodynamiques et chimiques relativement difficiles voir impossibles à reproduire en laboratoire.

Le premier objectif de ce travail est d'étudier la formation et l'inhibition de dépôt de BaSO<sub>4</sub> par la technique gravimétrique pour adapter une bonne optimisation de l'inhibition par l'AD32.

Les résultats obtenus dans notre travail ont permis de déterminer l'effet d'inhibiteur sur la variation des quantités de dépôt formées. Les efficacités des inhibiteurs sont calculées en variant les paramètres tels que le pH et la concentration d'AD32, et l'adaptation des paramètres opératoires optimums ont été réalisés par le logiciel MODDE 6.0.

Au vu des différents résultats obtenus lors de cette étude, on a conclu que :

- Un excès d'inhibiteur peut avoir un effet inverse où il y a la formation d'autres dépôts qui viennent de l'inhibiteur ;
- La température le pH et la concentration ont un effet important pour l'inhibition des dépôts du sulfate de baryum ;
- Les conditions optimales à température 26°C ; le taux d'inhibition est 95.3392% pour pH égale à 9 et la concentration de AD32 est de 241.492 ppm ;
- Les conditions optimales à température 90°C, le taux d'inhibition est 90.6066% pour pH est 5 et la concentration de AD32 est 244.617 ppm ;
- Le taux d'inhibition après le traitement d'eau d'injection (Albien) par l'adsorbant CNS est de 98% à un débit d'eau 2ml/min et à pH = 5.

En fin , pour le traitement de l'eau d'injection , les nanosphères de carbone ont été utilisés pour adsorber les Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> , le calcul de taux d'inhibition et l'analyse XRF de l'adsorbant (NSC) nous ont démontré qu'il est un bon matériaux pour adsorber le soufre avec une quantité optimale de 0.4 g . L'adsorption des ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> réduit la formation des dépôts de sulfates en contact avec les ions Ba<sup>2+</sup> avec un taux d'inhibition 98%.

## References bibliographiques

---

- [1] B.CHTIBI « Formation de dépôt au niveau du réseau de dessalage » Mémoire licence, Génie des Procédés, 2011.
- [2] B. Omar el Islem, B. Sara et T. Sabrina, Optimisation de dessalage et inhibition des dépôts de sulfates dans le champ HGA, Mémoire de Master, Université de Ouargla, 2017.
- [3] AMER BADR MOHAMMED BIN MERDHAH «Scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water » the degree of Master of Engineering (Petroleum), Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering University of Technologies Malaysia, 2008.
- [4] Imhamed SAA. Application of magnetic susceptibility measurements to oilfield scale management, Institute of Petroleum Engineering Heriot-Watt, University Edinburgh, Scotland, UK April 2012.
- [5] Boak L.S. Factors that impact scale inhibitor mechanisms, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, October 2012.
- [6] Sorbie, K S., Jiang, P., Yuan, M., Todd, A. C., Taylor, K., Hourston, K.E., Ramstad, K., Mineralogical controls on inhibitor adsorption/desorption in Brent group sandstone and their importance in predicting and extending field squeeze lifetime. Presented at the European Production Operations Conference and Exhibition, Aberdeen, UK, 15-17 March. SPE Publication 27607, 141-153. 1994.
- [7] Inhibition of barium sulfate scale through barium formation water, Journal of Petroleum Science and Engineering 90-91 (2012) 124-130.
- [8] Larbaoui-Djallal Karima, Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique, Thèse de doctorat, 2017.
- [9] Sulfate scale problems in oil fields water injection operations, Desalination 201 (2006) 100-105.
- [10] Chen, H.J. Inhibition of barium sulfate precipitation: Effects of additives, solution pH, and super saturation water treatment, China Ocean Press-printed in Beijing, 9 (1994) 47-56.
- [11] Henrichsen, C.J., Burnside, C.A., Widener, M.: "Assessment of Barite Scaling Potentials, Sulfate Removal Options and Chemical Treating Strategies for the Tombua-Landana Development", SPE 106480, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 27 February – 2 March 2007.
- [12] O. KHLEFI « Généralité sur les dépôts et l'inhibiteur » Master Production, 2010.
- [13] Z. LALMI «Inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud», Mémoire de Magister, 2008.



## References bibliographiques

---

- [14] A.KOUIDEI « Critères de choix d'une complétion gaz lift, avec un système de dessalage » Mémoire Master Production Académique, Université Ouargla, 2016.
- [15] ALIA KHAOULA et CHENGUEL RYM « Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud » Master Génie des Procédés Option Génie Chimique, Université d'El Oued, 2014.
- [16] Bauer M. Polymorphisme-origine et méthodes d'étude, Techniques de l'ingénieur, p1097, 2005.
- [17] Pacary V, Étude des procédés de décontamination des effluents liquides procédés, thèse de doctorat, INPde Lorraine, Novembre 2008.
- [18] HALLIBURTON BEST PRACTICES (Scale Prevention).
- [19] Sorbie K.S, Yuan, M.D., Graham, G.M. and Todd, A.C.: "Appropriate Laboratory Evaluation of Oilfield Scale Inhibitors" , Advances in Solving Oilfield Scaling Problems, IBC Ltd., Aberdeen, 7-8 October 1992.
- [20] Rondon V.C, Étude Des Mecanismes De Liberation D' actifs Nanodisperses. Application Au Traitement De Puits, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, Décembre 2010.
- [21] Environmental Science and Technology 33(16) · July 1999 with 655 Reads.
- [22] site web consulter le : <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/traitement-et-conditionnement-des-eaux-industrielles/production-d-eaux-d-injection-en-recuperation-assistee-du-petrole>.
- [23] Gillow, J., M. Hay and J. Horst. In Situ Sulfate Mine Water Treatment – Practical Engineering in the Field, 2014.
- [24] M.HMAMD, rapport les analyse de échantillonne l'laboratoire, SONATRACH 2008.
- [25] Kavitha et al, Development and validation of stability indicating RP-HPLC method for the simultaneous estimation of sitagliptin and simvastatin, India, 2012.
- [26] Daniel, E., Shuler, P.J., Chen, H.J., Tang, Y. and Fu Yen, T.: Mechanisms of Surface Precipitation and Dissolution of Barite: A Morphology Approach" , Journal of Colloid and Interface Science, 214, 427-437, 1999.
- [27] Charleston J, Scale Removal in the Verdin, Manitoba Area" , SPE 2160, 43rd Annual Fall Meeting, Houston, Texas, 1970.
- [28] Kieffer R. Mangina D, Puela F. Charcoseta C, Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membran Econtactor: PartII The influence of process parameters, Chemical Engineering Science 64 (2009) 1885 – 1891.

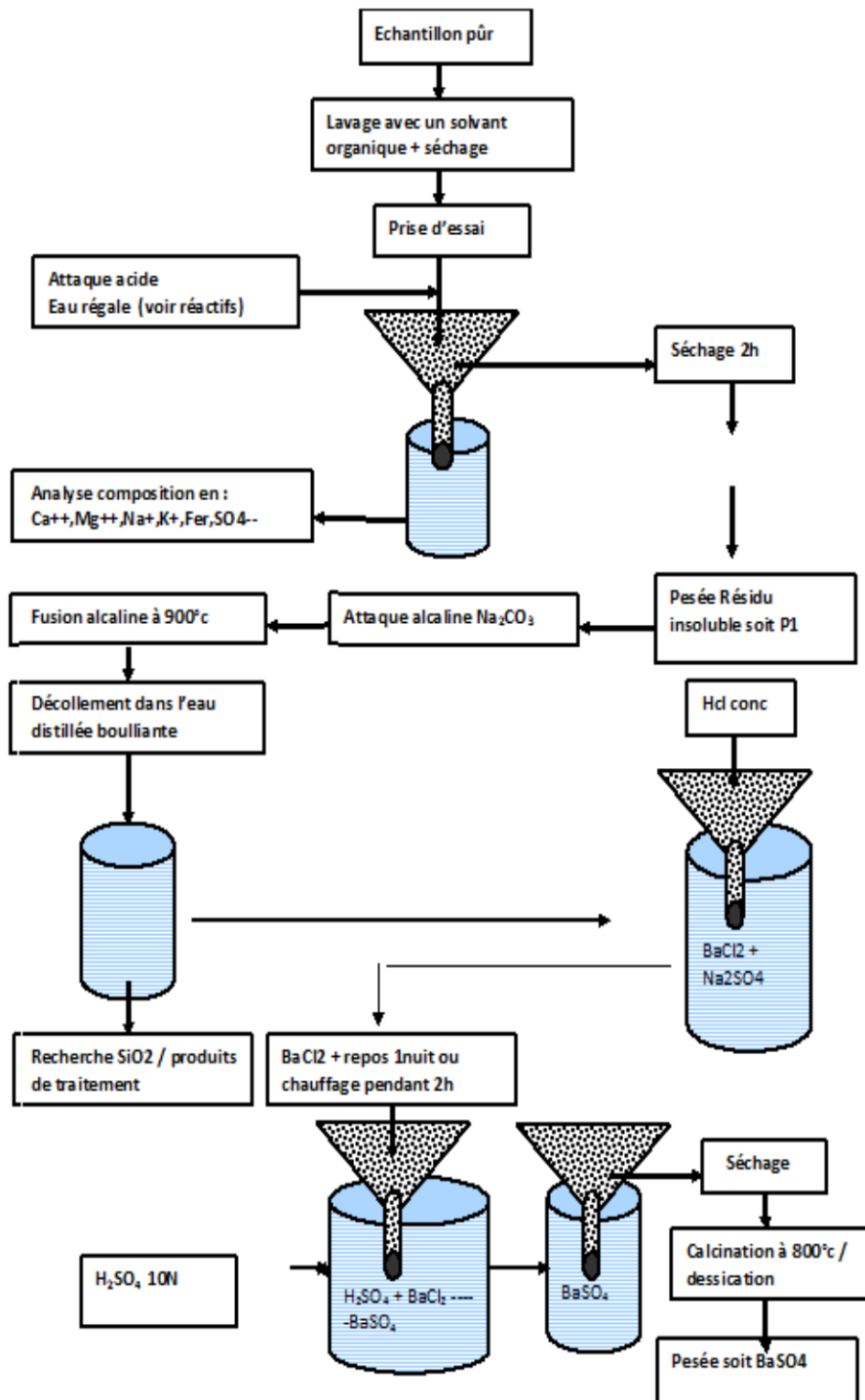
## References bibliographiques

---

- [29] Dean, J.A, Patnaik, P., 2004. Dean's Analytical Chemistry Handbook. McGraw-Hill, New York.
- [30] Fiche technique, Additifs production pétrolière et gazière, CECA. ARKEMA Group.
- [31] Engineered High – Pressure Jetting Service SHLUMBERGER 2014.
- [32] Christian Roque, Prévention et inhibition des dépôts de sulfates dans les installations pétrolières, Institut français du pétrole, publication 1996.
- [33] Jones F. Oliveira A., Rohl A.L., Parkinson G.M., Ogden M.I. and Reyhani M.M., investigation into the effect of phosphonate inhibitors on barium sulfate precipitation J. Cryst Growth, 237-239(2002) 424-429.
- [34] Jones F Stanley A., Oliveira A., Rohl A.L., Reyhani M.M., Parkinson G.M. and Ogden M.I., The role of phosphonate speciation on the inhibition of barium sulfate precipitation, J. Cryst. Growth, 249 (2003) 584-593.
- [35] Yu T. Yang X, Yuan J., Guo L, Wu X, and Wang H., Preparation and Performance Evaluation of a Highly Effective Barium Sulfate Descaling System Based on Ammonium Carboxy Chelating Agent DTPA, Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, Vol. 89, No. 7, pp. 1145–1157.
- [36] Mavredaki E. Neville A. Sorbie KSm Initial stages of barium sulfate formation at surfaces in the presence of inhibitors., Cryst Growth Des, 11 (2011)4751–4758.
- [37] Jones F. Jones, P., Ogden M.I, Richmond W.R., Rohl, A.L, Saunders M. The interaction of EDTA With barium sulphate. Journal of colloid and interface science 316, 553-561. 2007.
- [38] Bounoughaz M, Evaluation Efficiency of Barium Sulfate Scale Inhibitors by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016).
- [39] Data bank, Sonatrach DP IRARA, Hassi Messaoud, 2019.
- [40] Design –MODDE 6-0 Reference Manual 2001, Copyright (C) 1993-2001 Umetrics AB.
- [41] Baş, D. and Boyaci, İ.H. Modeling and optimization I: Usability of response resurface methodology. Journal of Food Engineering, 78, (2007), p: 836-845
- [42] Zheng, Z.M., Hu, Q.L., Hao, J., Xu, F., Guo, N.N., Sun, Y. and Liu, D.H. Statistical optimization of culture conditions for 1,3-propanediol by Klebsiella pneumonia AC15 via central composite design. Bioresource Technology, 99, (2008), p: 1052-1056.

Annexe 1

L'analyse de dépôts prélevés de puits OL6



## Annexes

---

### ➤ Mesure de teneur en NaCl :

#### • Protocole :

On prend 1g (séché et broyé) est dissous dans un volume d'eau avec chauffage.

La solution sera ensuite filtrée, on complète à 100 ml par l'eau distillée. On prélève 5ml d'une fiole conique et on les dose par  $\text{AgNO}_3$  (0.1 ou 0.01n) en présence d'indicateur  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

#### • Résultats :

Soit v le volume dépenser d' $\text{AgNO}_3$  % NaCl =  $2.58.45.V.N$

Pour un :

- ✓ V=0,3
- ✓ PE=5ml
- ✓ N=0,1

Le pourcentage de NaCl est de : 3,5%.

### ➤ Mesure de teneur en $\text{BaSO}_4$ :

#### • Attaque acide

- ✓ Laver, Sécher et broyer l'échantillon ;
- ✓ Prélever 1g de l'échantillon dans 30 ml d'eau régale (20 ml de HCl +10 ml de  $\text{HNO}_3$ ) évaporer complètement la solution.
- ✓ Ajouter 20 ml de Hcl et évaporer à sec, puis 10 ml d'eau distillée laisser bouillir pendant 1mn, répéter l'opération précédente en ajoutant 20 ml d'eau bouillir pendant 10mn et enfin 100ml d'eau distillée et une ébullition de 15mn, puis filtrer ;
- ✓ Après filtration le précipité est gardé et le filtrat est ramené à un volume de 250 ml, pour doser le calcium, le magnésium, le fer, les sulfates, les phosphates, les sulfures, le sodium ...etc.

### 1) Essais de présence des sulfates :

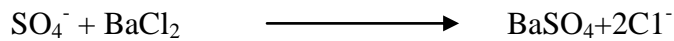
a -Réactifs :

- Solution chlorure de baryum.
- Eau filtré+eau distillé.

## Annexes

---

b- La réaction chimique :



### 2) Dosage du calcium : (Par la méthode volumétrie)

a- Réactifs :

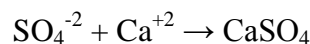
- Solution KOH ou NaOH à 20%.
- Solution d'EDTA à 0,01 N ou 0,1 N
- Indicateur coloré murexide.

b- Appareillages :

- ✓ Dosimètre.
- ✓ Pipette de 25 ml.
- ✓ Agitateur magnétique.

c- Mode opératoire :

- ✓ Pour une prise d'essai de 5 ml dans un bêcher, ajouter 1ml de KOH, ensuite introduire une pincée du murexide.
- ✓ Mettre sous agitation et titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la coloration du rose au violet. Noter le volume  $V_1$  affiché sur le dosimètre.



d- Calcul :

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{V_1 \cdot 40,08 \cdot 10^3 \cdot N \cdot D}{PE}$$

- ✓  $V_1$  : volume d'EDTA verse en ml = 0,1
- ✓ N : normalité de la solution d'EDTA = 0,01
- ✓ D : Dilution = 1000/4
- ✓ PE : prise d'essai de l'eau à analyser = 5ml

**$40,08 \times 10^3$  mass atomique du  $\text{Ca}^{+2}$**

- La concentration des ions de calcium dans le mélange est de : 20,04 mg/l

$$\text{CaSO}_4 (\%) = \frac{136 [\text{Ca}^{++}]}{\text{Ma}(\text{Ca}^{++})} / 10$$

- Le pourcentage de CaSO<sub>4</sub> est : 6,8 %

### 3) Dosage du magnésium :

#### a- Réactifs :

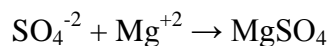
- Solution tampon (NH<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl) à Ph = 10.
- Solution d'EDTA à 0,01 N ou 0,1 N
- Indicateur coloré noir ériochrome.

#### b- Appareillages :

- Dosimètre.
- Pipette de 25 ml.
- Agitateur magnétique.

#### c- Mode opératoire :

- ✓ Pour une prise d'essai de 5 ml dans un bêcher, ajouter 1 ml de solution tampon (à pH=10), ensuite introduire une pincée de noir ériochrome.
- ✓ Mettre sous agitation et titrer avec la solution d'EDTA jusqu'au virage de la coloration du rouge brun au bleu. Noter le volume V<sub>2</sub> affiché sur le dosimètre.



#### d- Calcul:

$$[\text{Mg}^{++}] = \frac{(V_2 - V_1) 24,32 \cdot 10^3 N \cdot D}{PE}$$

- ✓ V<sub>1</sub> : volume d'EDTA en ml nécessaire au tirage de la somme (Ca<sup>++</sup>) + (Mg<sup>++</sup>).
- ✓ V<sub>2</sub> : volume d'EDTA en ml nécessaire au tirage du Ca<sup>++</sup>
- ✓ N : normalité de la solution d'EDTA.
- ✓ PE : prise d'essai de l'eau à analyser en ml
- ✓ D : dilution.

### 24032.10<sup>3</sup> : masse atomique du Mg<sup>+2</sup> en mg.

- La concentration des ions de magnésium dans le mélange est de : 6,07 mg/l

$$\text{MgSO}_4 (\%) = \frac{120 [\text{Mg}^{++}]}{\text{Ma} (\text{Mg})} / 10.$$

- Le pourcentage de MgSo4 est : 3%

#### 4) Dosage du fer total :

##### a- Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique concentrée.
- Solution d'acide nitrique HNO<sub>3</sub>.
- Acide acétique à l'acétate de sodium.
- Indicateur coloré, acide sulfo-salicylique.
- Solution d'EDTA à 0.01N.

##### b- Appareillages :

- Dosimètre.
- Pipette de 50 ml.
- Agitateur magnétique.
- Plaque chauffante.
- PH mètre.

##### c- Mode opératoire :

- ✓ Pour une prise d'essai de 30 ml d'eau à analyser, ajouter 03 gouttes de HCl et mettre sur la plaque chauffante jusqu'à l'ébullition, ensuite ajouter 05 gouttes de HNO<sub>3</sub> et laisser bouillir 2 min puis refroidir.
- ✓ Ramener le pH à la valeur 1,5-3 avec 5 ml d'acide acétique plus acide de acétate de sodium puis ajouter quelque gouttes d'acide sulfo-salicylique.

## Annexes

---

- ✓ S'il y a apparition de la coloration rouge brun, procéder au titrage à l'EDTA jusqu'à disparition de la couleur. Noter le volume d'EDTA affiché sur le dosimètre.

c- Calcul :

$$[\text{Fe}] = \frac{V.N.D \times 55,85 \times 10^3}{PE}$$

- ✓ V : volume d'EDTA utilisé en ml.
- ✓ N : normalité de la solution d'EDTA.
- ✓ D : dilution.
- ✓ PE : prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

**$55,85.10^3$  : masse atomique du fer en mg.**

➤ **Attaque alcaline:**

- Le résidu insoluble, est calciné au four à moufle à 800°C dans un creuset en platine.
- Peser le contenu du creuset.
- Ajouter 5 à 6 g de carbonate de sodium. Faire la fusion au moufle à 900°C pendant 30'. Retirer le creuset et laisser refroidir au dessiccateur.
- Faire bouillir environ 200 cc d'eau distillée dans un bécher.
- Introduire le creuset dans le bécher et laisser bouillir jusqu'à ce qu'il se décolle.
- Après filtration (le filtrat contient de la silice et du sulfate de sodium et le filtre le carbonate de baryum), dissoudre le contenu du filtre avec HCl conc, un bécher de 250 ml. Etendre avec un d'eau distillée et faire bouillir.
- Après ébullition ajouter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 N. Un précipité blanc se forme nous indiquant la présence de sulfate de baryum. Laisser reposer une nuit ensuite filtrer, laver, sécher, et calciner au four à 800°C.

Soit P<sub>2</sub> le poids du précipité obtenu :

$$\% \text{BaSO}_4 = P_2 \times 100 = 63\%$$

$$\% \text{SiSO}_2 = (P_1 - P_2) \times 100 = 20\%$$



### ➤ Dosage de L'AD32 (inhibiteur de dépôt)

Pour éviter les problèmes de dépôt de  $\text{BaSO}_4$ , les eaux d'injection sont additionnées par un inhibiteur de dépôt AD32.

Les échantillons de départ des stations et au niveau de chaque puits sont dosés afin de contrôler la concentration en AD32.

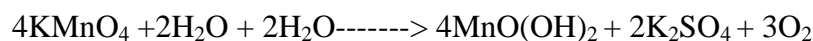
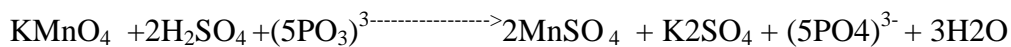
#### ✓ Principe du dosage

La méthode est basée sur l'oxydation des phosphonates ( $\text{PO}_3^{3-}$ ) en phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) en utilisant le molybdate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en présence de l'antimoine tartrate de potassium ( $\text{KSb}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) un complexe bleu qui absorbe la visible 640nm. L'antimoine tartrate de potassium ( $\text{KSb}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ) un complexe bleu qui absorbe la visible 640nm.

#### ➤ Mode opératoire

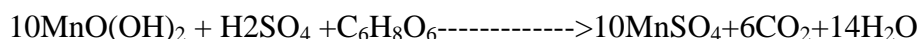
##### ✓ Oxydation des phosphonates :

Dans un bêcher ajouter à la prise d'essai 3ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10N et 1ml de  $\text{KMnO}_4$  0.2N compléter à 50ml avec l'eau distillée et chauffer la solution Jusqu'à l'apparition d'un précipité brun.

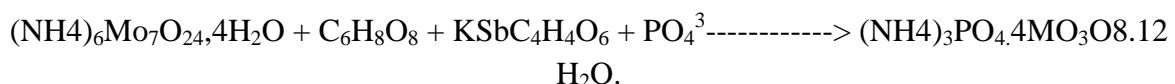


##### ✓ Décoloration de la solution :

Le précipité brun gêne la suite de l'analyse il sera décoloré par quelques gouttes d'acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  A 4%



##### ✓ Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 50ml, ajouter 5ml de molybdate d'ammonium à 2% et 4ml de la solution réductrice (50% d'Antimoine tartrate de potassium et 50% d'acide ascorbique); on obtient un complexe bleu.



##### ✓ Laisser reposer une demi-heure et passer au photocalorimètre (longueur d'onde = 650 nm) on relève le zéro avec l'eau distillée puis on relève la valeur de l'absorbance de l'échantillon.

## Annexes

---

- ✓ la concentration en phosphate exprimée en ppm d'AD32 est relevée à partir d'une courbe d'étalonnage.
- ✓ la valeur trouvée sera multipliée par la dilution 50/p.
- ✓ p : prise d'essai.

### Annexe 2

Les étapes de modélisation de puits OL6 par logiciel PROSPER :

- **Faire choisir la méthode de PVT**

The screenshot shows the 'System Summary' window for well OL6-U. Ouargla.Out. The window is divided into several sections with various settings:

- Fluid Description:** Fluid: Oil and Water; Method: Black Oil; Separator: Single-Stage Separator; Emulsions: No; Hydrates: Disable Warning; Water Viscosity: Use Default Correlation; Viscosity Model: Newtonian Fluid.
- Calculation Type:** Predict: Pressure and Temperature (offshore); Model: Rough Approximation; Range: Full System; Output: Show calculating data.
- Well:** Flow Type: Tubing Flow; Well Type: Producer.
- Well Completion:** Type: Cased Hole; Sand Control: None.
- Artificial Lift:** Method: None.
- Reservoir:** Inflow Type: Single Branch; Gas Coning: No.
- User information:** Company: SH-DP; Field: OL; Location: Hassi Messaoud; Well: OL6; Platform: ; Analyst: Boudaouche/Benderradji; Date: mercredi 8 novembre 2006.
- Comments:** A text area for entering comments, with a note '(Ctrl-Enter for new line)'.

- Entrer les paramètres de PVT de puits OL6

PVT - INPUT DATA (OL6-U. Ouargla.Out) (Oil - Black Oil matched)

Done Cancel Tables Match Data Regression Correlations Calculate Save Open Composition Help

Use Tables

PVT is MATCHED

Input Parameters

Solution GOR	145	m3/m3
Oil Gravity	48.6	API
Gas Gravity	1.268	sp. gravity
Water Salinity	1.2	sp. gravity

Correlations

Pb, Rs, Bo	Lasater
Oil Viscosity	Beggs et al

Impurities

Mole Percent H2S	0	percent
Mole Percent CO2	2.4	percent
Mole Percent N2	2.12	percent

- Matching data :

PVT - Match Data (OL6-U. Ouargla.Out) (Oil - Black Oil matched)

Done Main Cancel Reset Copy Clip Import PVTP Import Transfer Plot Help

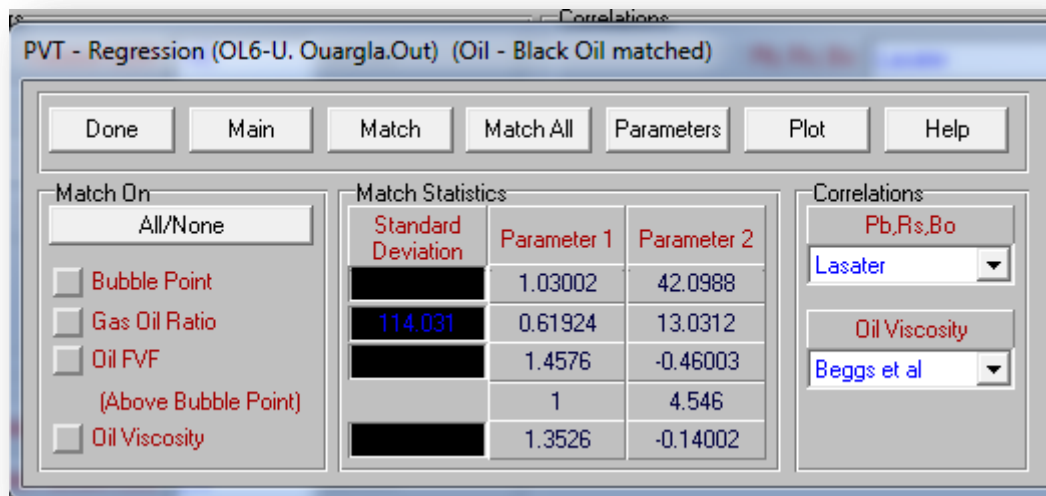
PVT Match data

Table 1

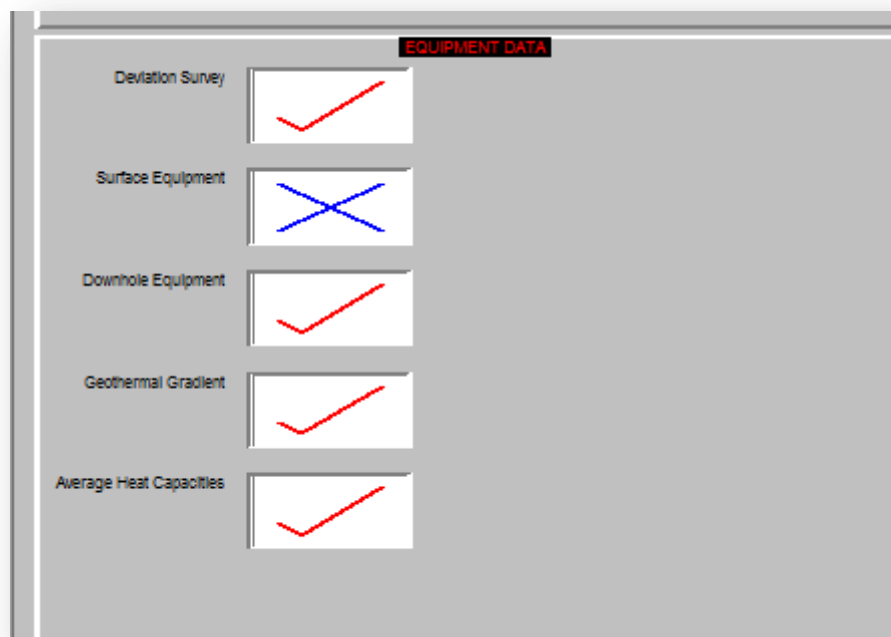
Temperature	118	deg C
Bubble Point	104.567	Kg/cm2 g

	Pressure	Gas Oil Ratio	Oil FVF	Oil Viscosity
	Kg/cm2 g	m3/m3	m3/m3	centipoise
1	104.567	115	1.676	0.22
2	265.167	115	1.58	0.28
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				

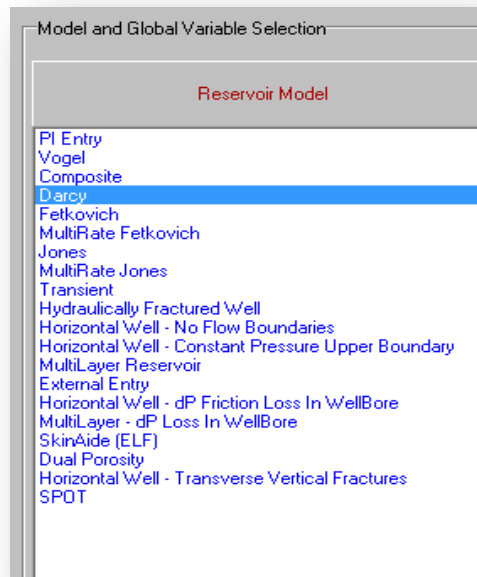
- Régression :



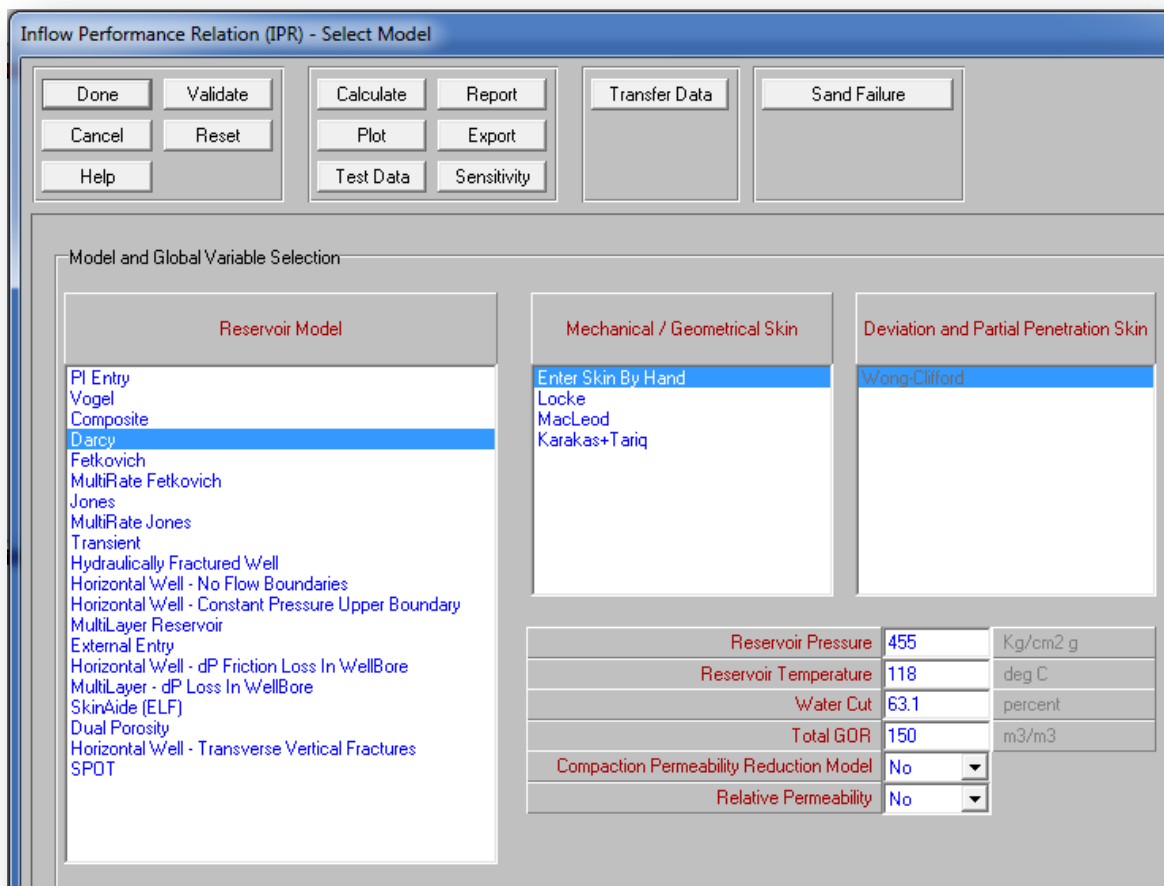
- Faire entrer les Data des équipements :



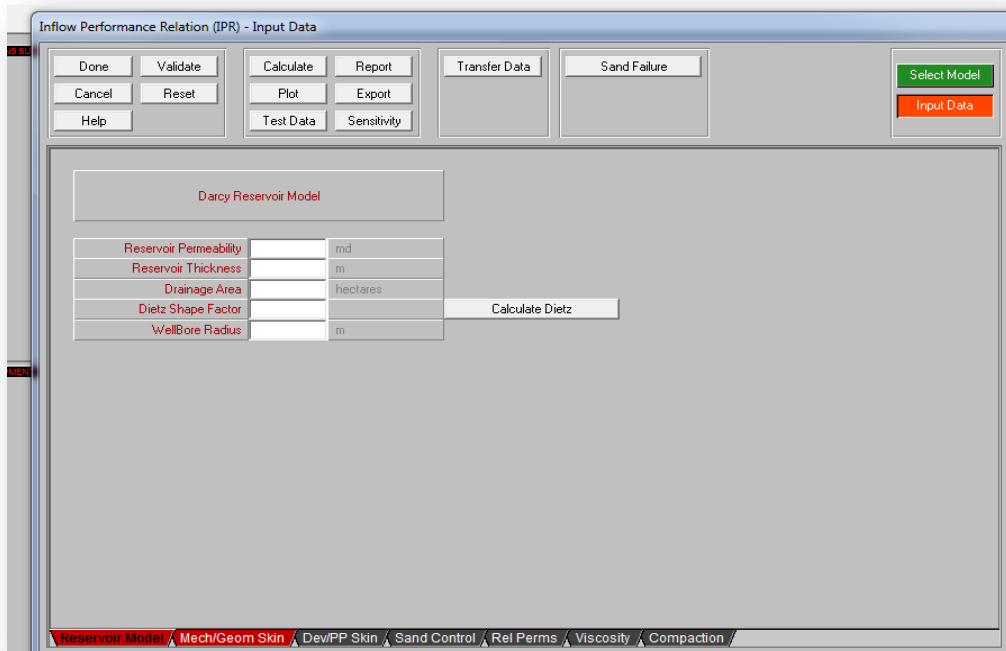
- Sélectionner le model de réservoir :



- Entrer les data :



- Faire entrer les data de réservoir



### Annexe 3:

L'analyse de variance (Anova) partitionne la variation totale d'un SS de réponse sélectionné (Somme des carrés corrigée pour la moyenne) dans une partie en raison du modèle de régression et une partie à cause des résidus

$$SS = SS_{regr} + SS_{resid}$$

S'il ya des observations (expériences) reproduit, la somme des carrés des résidus est en outre divisée en SS<sub>pe</sub> d'erreur pure et Manque d'ajustement SS<sub>lof</sub>.

$$SS_{resid} = SS_{pe} + SS_{lof}$$

$$DF_{resid} = (n - p)$$

$$SS_{pe} = \sum (e_{ki} - e_k)^2$$

$$DF_{pe} = \sum (n_k - 1)^2$$

$$DF_{lof} = n - p - \sum (n_k - 1)^2$$

Où

n = nombre de pistes expérimentales (en excluant les valeurs manquantes)

n<sub>k</sub> = nombre de répétitions dans l'ensemble k<sub>e</sub>

p = nombre de termes dans le modèle, y compris la constante

e<sub>ki</sub> = moyenne des résidus de n<sub>k</sub> dans l'ensemble de répétitions k<sub>e</sub>

j = j<sup>ème</sup> résiduelle dans l'ensemble de répétitions k<sub>e</sub>

Un test d'adéquation est effectué en comparant la MS (moyenne carré) de manque d'ajustement à la MS de l'erreur pure :

$$Q^2 = (SS - PRESS)/SS$$

$$R^2 = (SS - SS_{resid})/SS$$

$$R^2_{adj} = (MS - MS_{resid})/MS$$

où

PRESS : la prévision somme résiduelle des carrés.

SS = La somme des moyenne corrigée de y carré.

MS = SS/ (n- 1)

MS<sub>resid</sub> = SS<sub>resid</sub>/ (n - p)

MS : Moyenne des carrés (Mean square), ou la Variance

SS<sub>resid</sub> : La somme des moyenne corrigée de y résiduel carré

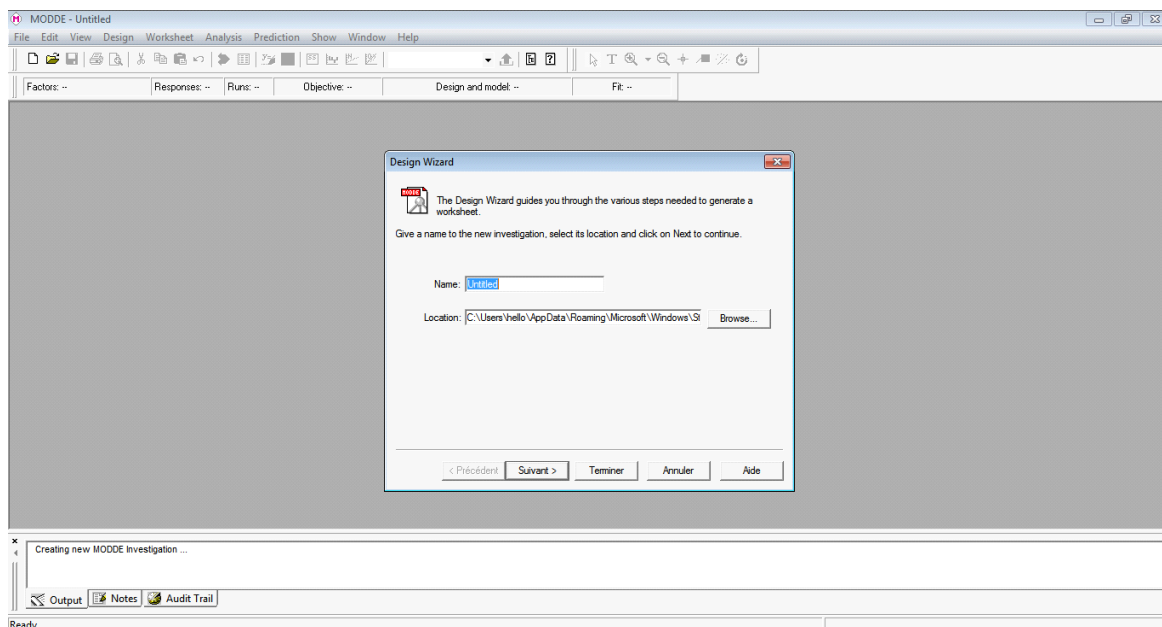
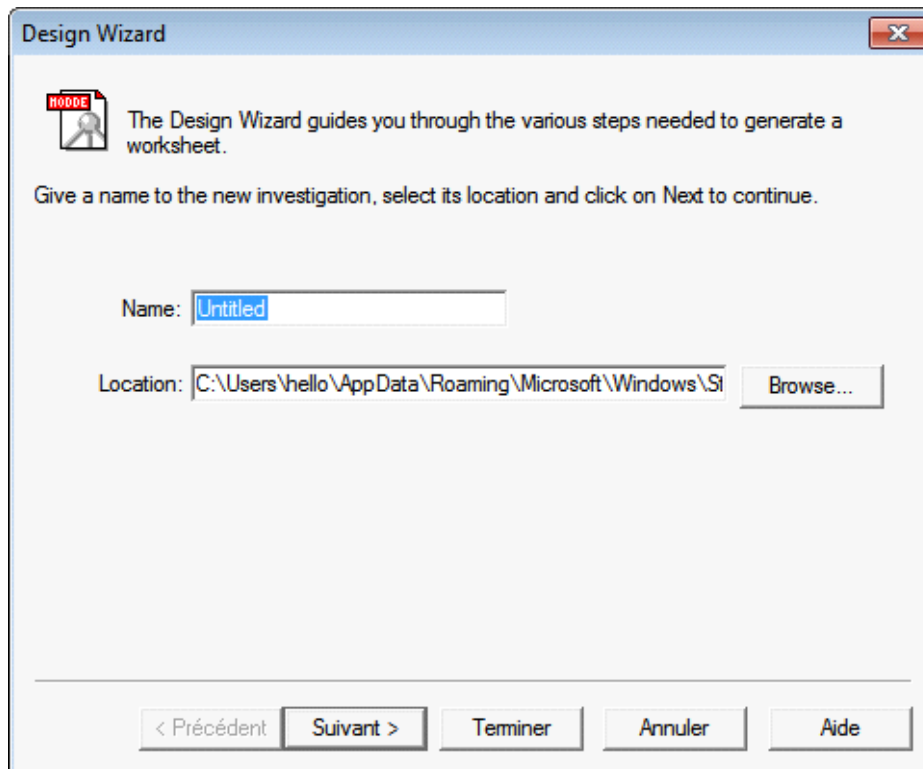
MS<sub>resid</sub> : Moyenne des carrés résiduelle, ou la Variance

## Annexes

La variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pur), souvent au niveau des points centraux, par rapport à la variation totale de la réaction est exprimée par La reproductibilité:  **$Reproducibility = 1 - (MS ( Pure error) / MS ( total SS corrected))$**

✚ Les étapes de l'optimisation par le Design MODDE 6.0 sont les suivantes :

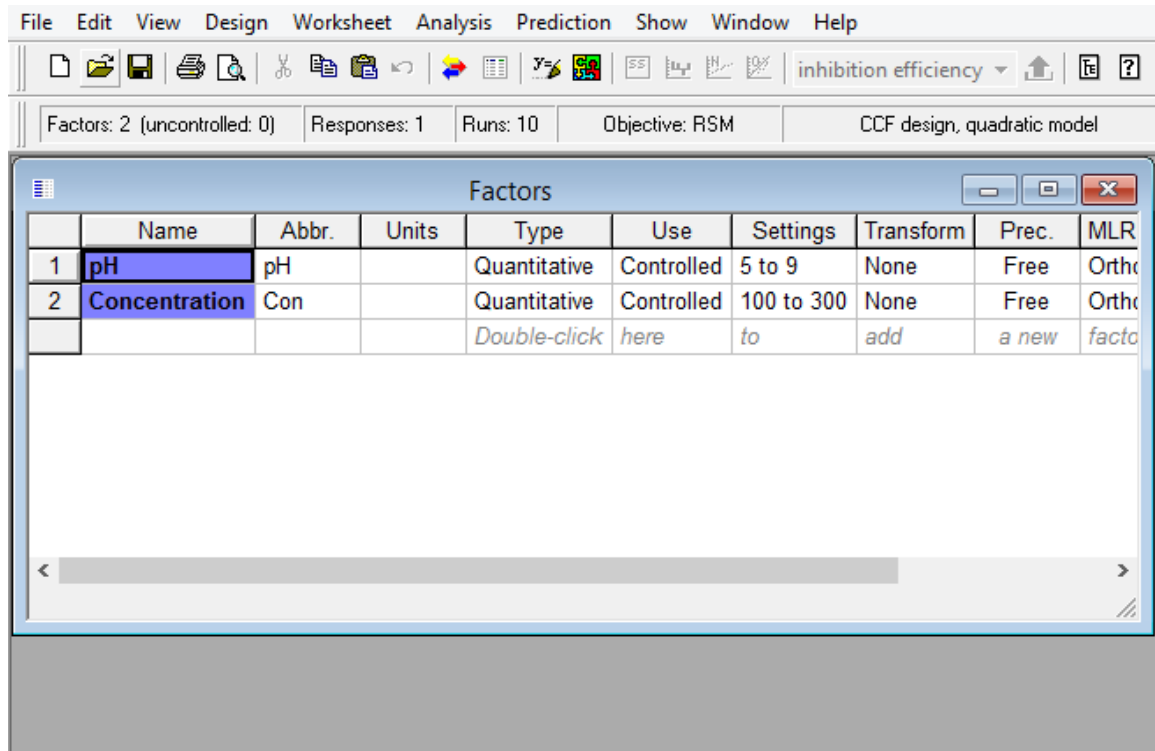
1- choisir le nom de l'investigation



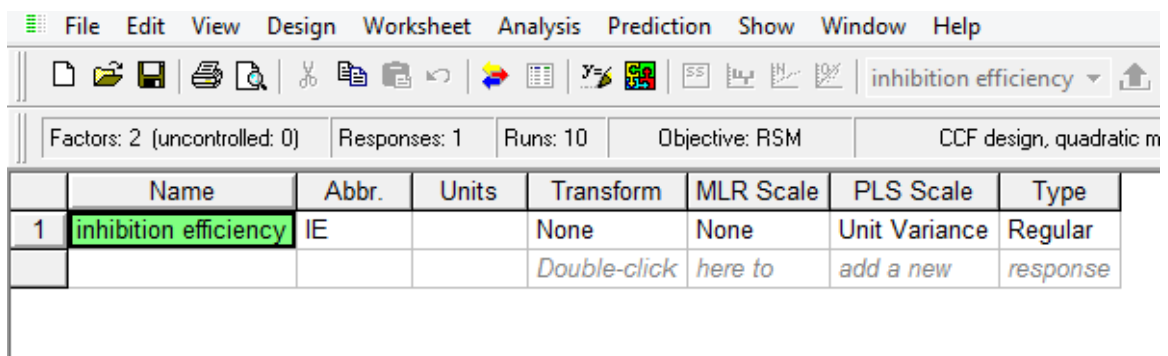


# Annexes

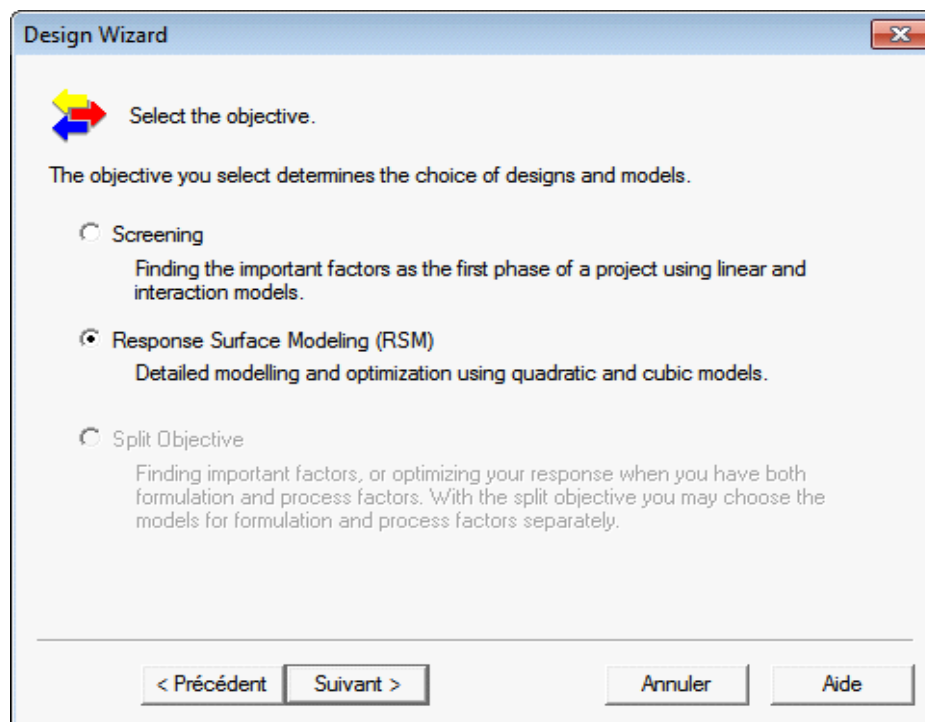
## 2- Définir les facteurs



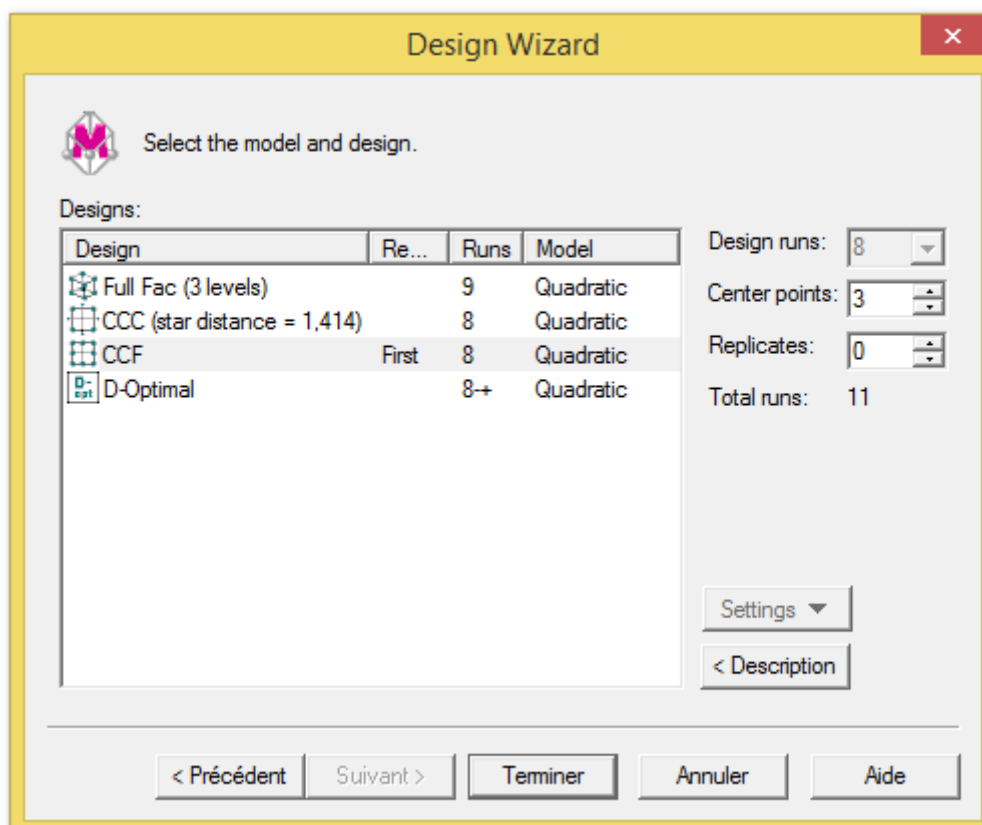
## 3-Définir la réponse



## 4- Choisir l'objectif

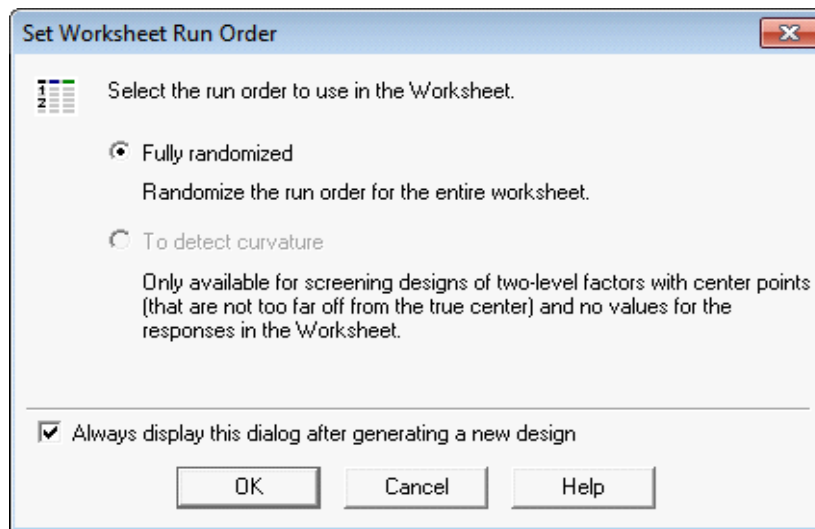


## 5- Choisir le modèle et le Design



## Annexes

6- sélectionner l'ordre d'exécution à utiliser dans la feuille de calcul



7- Choisir la méthode d'ajustement (PLS ou MLR)

	1	2	3	4	5	6	7
	Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	pH	Concentration	inhibition efficiency
1	1	N1	5	Incl	5	100	26
2	2	N2	2	Incl	9	100	35
3	3	N3	10	Incl	5	300	61
4	4	N4	11	Incl	9	300	85
5	5	N5	8	Incl	5	200	73
6	6	N6	7	Incl	9	200	92
7	7	N7	3	Incl	7	100	31
8	8	N8	1	Incl	7	300	68
9	9	N9	6	Incl	7	200	78
10	10	N10	4	Incl	7	200	78
11	11	N11	9	Excl	7	200	78

10- ANOVA : Table d'ANOVA

	1	2	3	4	5	6	7
1	inhibition efficiency	DF	SS	MS	F	p	SD
2				(variance)			
3	Total	10	44393	4439,3			
4	Constant	1	39312,9	39312,9			
5							
6	Total Corrected	9	5080,1	564,455			23,7583
7	Regression	5	5064,08	1012,82	252,909	0,000	31,8248
8	Residual	4	16,0186	4,00466			2,00116
9							
10	Lack of Fit	3	16,0186	5,33955	--	--	2,31075
11	(Model Error)						
12	Pure Error	1	0	0			--
13	(Replicate Error)						
14							
15	N = 10	Q2 =	0,779	Cond. no. =	3,8338		
16	DF = 4	R2 =	0,997	Y-miss =	0		
17	Comp. = 2	R2 Adj. =	0,993	RSD =	2,0012		

## Annexes

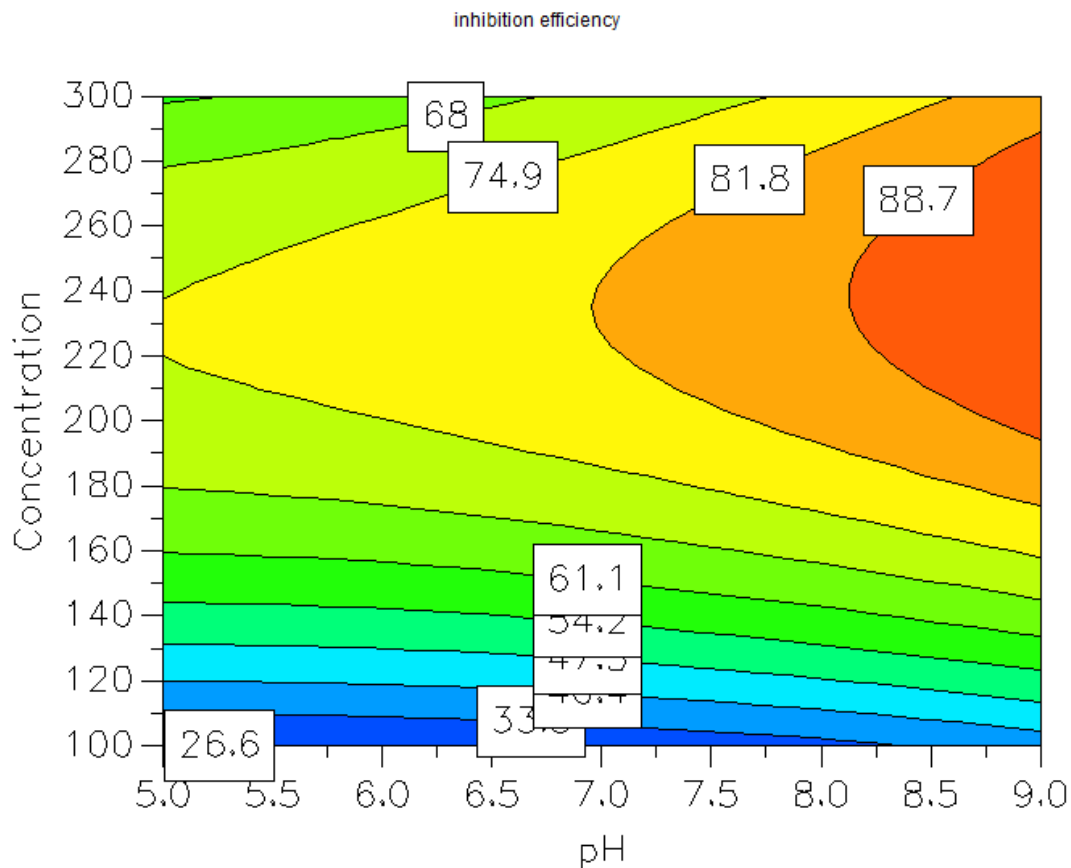
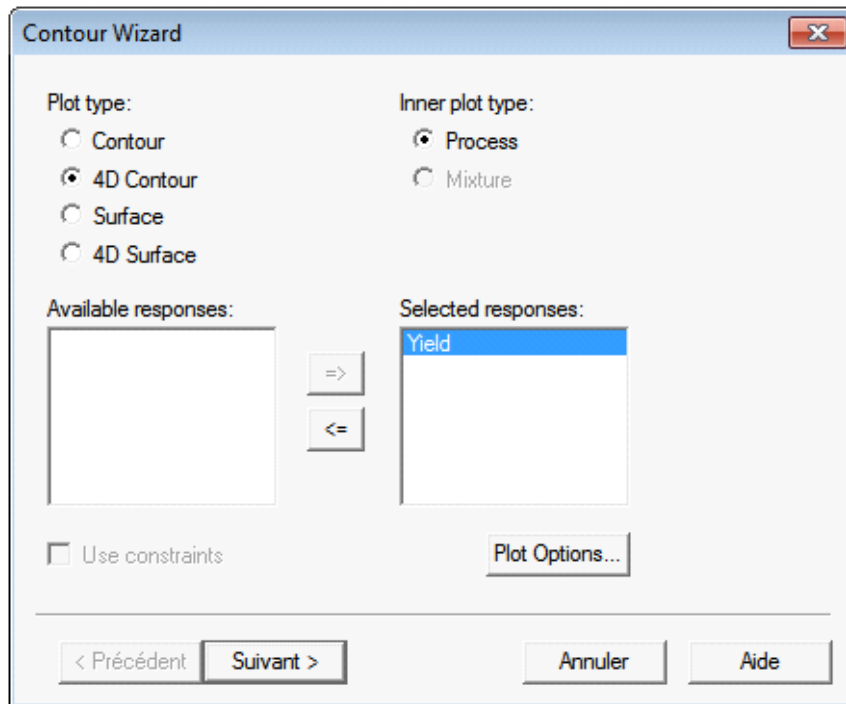
11-Liste des coefficients et signification des paramètres :

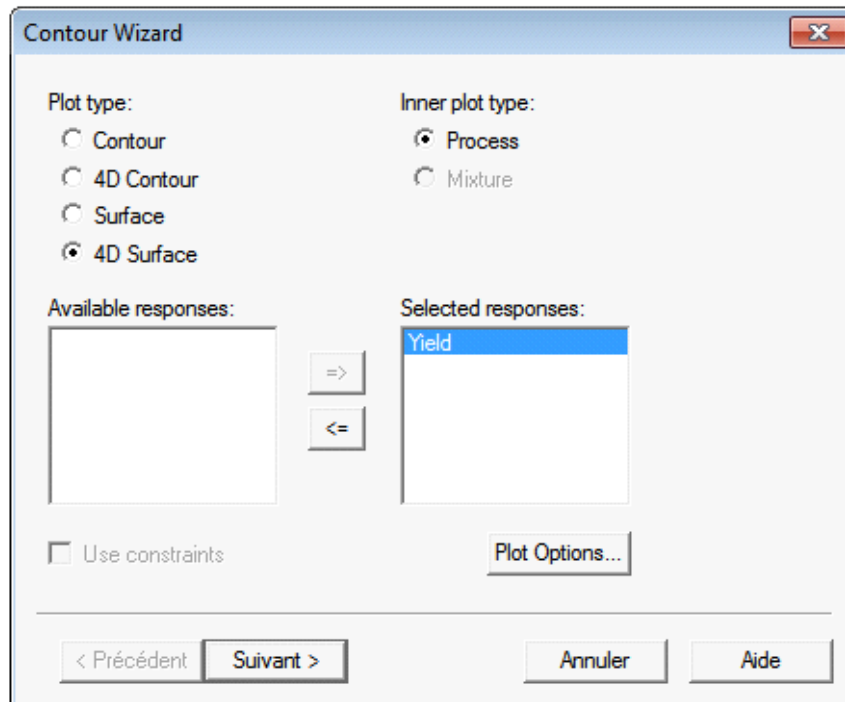
	1	2	3	4	5
1	<b>inhibition efficiency</b>	<b>Coeff. SC</b>	<b>Std. Err.</b>	<b>P</b>	<b>Conf. int(±)</b>
2	Constant	78,4108	1,19593	3,24183e-007	3,32044
3	pH	7,15581	0,667055	0,00042797	1,85205
4	Con	16,7886	0,667055	1,47972e-005	1,85205
5	pH*pH	2,06832	0,873381	0,0769735	2,42491
6	Con*Con	-19,5248	0,873381	2,37055e-005	2,42491
7	pH*Con	2,52809	0,667055	0,0192701	1,85205
8					
9	N = 10	Q2 = 0,779		Cond. no. = 3,8338	
10	DF = 4	R2 = 0,997		Y-miss = 0	
11	Comp. = 2	R2 Adj. = 0,993		RSD = 2,0012	
12				Conf. lev. = 0,95	

12- liste de taux observé (expérimental) et prédictif par le logiciel

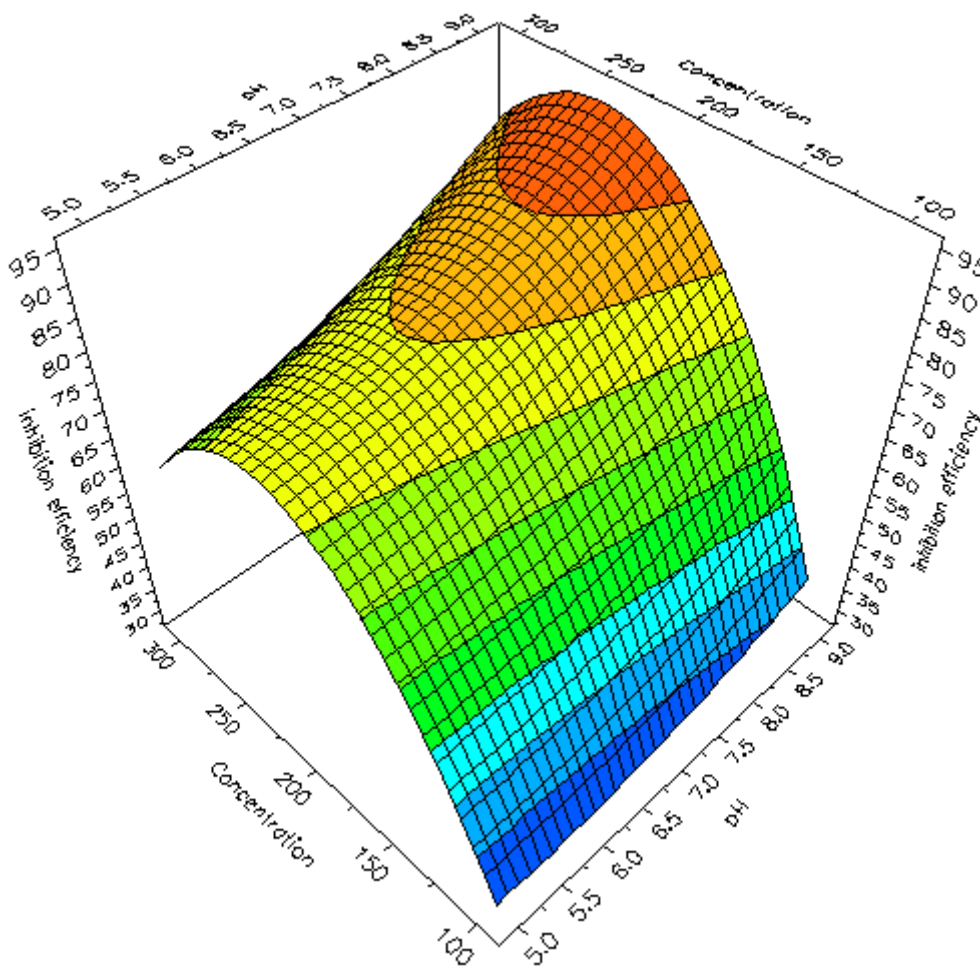
	1	2	3	4	5
1	<b>inhibition efficiency</b>	<b>Observed</b>	<b>Predicted</b>	<b>Obs - Pred</b>	<b>Conf. int(±)</b>
2	1	26	26,6924	-0,692406	4,96218
3	2	35	36,6362	-1,63623	4,96218
4	3	61	60,2317	0,768257	4,96218
5	4	85	85,3441	-0,344109	4,96218
6	5	73	72,7492	0,250755	4,02125
7	6	92	90,2773	1,72266	4,02125
8	7	31	28,5618	2,43816	4,02125
9	8	68	69,6854	-1,68545	4,02125
10	9	78	78,4108	-0,410812	3,32044
11	10	78	78,4108	-0,410812	3,32044
12					
13	N = 10	Q2 = 0,779		Cond. no. = 3,8338	
14	DF = 4	R2 = 0,997		Y-miss = 0	
15	Comp. = 2	R2 Adj. = 0,993		RSD = 2,0012	
16				Conf. lev. = 0,95	

13- la découpe bidimensionnelle et tridimensionnelle de contour et surface de réponse de rendement





inhibition efficiency



## Annexes

---

14- optimiser les facteurs et la réponse

	1	2	3	4	5
	pH	Concentration	inhibition efficiency	iter	log(D)
1	8,9999	241,492	95,3392	64	-10
2	8,9999	241,26	95,339	90	-10
3	8,9996	241,928	95,3363	127	-10
4	9	260	94,3463	0	-10
5	8,9997	242,97	95,3325	64	-10
6	9	260	94,3463	0	-10
7	9	240	95,333	0	-10
8	8,9997	242,97	95,3325	64	-10